Beiträge zur Kinetik der Keton-Reduktion und zur Beteiligung des ß-Wasserstoffs bei Solvolysen

von

WOLF GÜNDER

München 1962

Beiträge zur Kinetik der Keton-Reduktion und zur Beteiligung des ß-Wasserstoffs bei Solvolysen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Wolf Günder

aus

München

November 1962

Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung:

19. DEZ. 1962

Fotodruck: Mikrokopie G. m. b. H. München 2, Weinstr. 4

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von März 1958 bis März 1962 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich aufrichtig für die mir jederzeit erwiesene Förderung und Hilfe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die mir gewährte Unterstützung.

Den Damen und Herren des Mikrochemischen Labors schulde ich Dank für die Durchführung der Elementaranalysen. Meine liebe Frau sei herzlichst für ihre aufopfernde Mühe beim Schreiben dieser Arbeit bedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung und Problemstellung 9
A. Nachbargruppenbeteiligung bei Solvolysen. 9
1. Allgemeines. 9
2. Mittlere-Ring-Reaktivität und Nachbargruppeneffekte. 11
B. Problemstellung 16

II. Die Natriumborhydrid-Reduktion von 1.2-Benzo-cyclenonen und Cycloalkyl-methylketonen 17
A. Die Darstellung der zur Reduktion verwendeten Ketone. 17
B. Die Kinetik der Ketonreduktion mit Natriumborhydrid . 21
1. Methode der kinetischen Messung. 21
2. Messergebnisse 23
C. Diskussion. 25
1. 1.2-Benzo-cyclenone-(3). 25
2. 1.2-Benzo-cyclenone-(4) und 1.2-Benzo-cyclooctenon-(5). 28
3. Cycloalkyl-methylketone. 31

III. Beiträge zur Solvolyse von Cyclohexylmethyl- und Cyclooctylmethyl-tosylat. 32
A. Die Darstellung der Tosylate. 32
B. Ergänzungen zur Formolyse des Cyclohexylmethyltosylats. 32
C. Die Kinetik der Acetolyse von Cyclohexylmethyl- und Cyclooctylmethyl-tosylat. 37
D. Die Produkte der Acetolyse von Cyclohexylmethyl- und Cyclooctylmethyl-tosylat. 38
E. Diskussion der Ergebnisse 42

Experimenteller Teil

I. Die Natriumborhydrid-Reduktion von 1.2-Benzo-cyclenonen und Cycloalkyl-methylketonen 49
A. Die Darstellung der zur Reduktion verwendeten Ketone. 49
1. 1.2-Benzo-cyclenone-(3). 49
2. 1.2-Benzo-cyclenone-(4) und 1.2-Benzo-cyclooctenon-(5). 51

3. Cycloalkyl-methylketone 52
4. Vergleichssubstanzen 57
B. Die Kinetik der Ketonreduktion mit Natriumborhydrid . 58
1. Die Standardisierung der Versuchsbedingungen . . . 58
2. Die Ausführung der kinetischen Messung und Berechnung der RG-Konstanten 59
C. Die Bestimmung des Enolgehaltes einiger Ketone. . . . 60

II. Beiträge zur Solvolyse von Cyclohexylmethyl- und Cyclooctylmethyl-tosylat. 65
A. Die Darstellung der Tosylate. 65
1. Cyclohexylmethyl-tosylat 65
2. Cyclooctylmethyl-tosylat 66
B. Die Darstellung von Vergleichssubstanzen. 66
C. Die Messung der Acetolysegeschwindigkeit der Tosylate. 68
1. Bereitung der Lösungsmittel und der Normallösungen 68
2. Die Ausführung der kinetischen Messung und Berechnung der RG-Konstanten 69
D. Die Standardmethode der präparativen Solvolyse. . . . 70
E. Die Bestimmung der Solvolysenprodukte mittels Gaschromatographie 73
1. Qualitative Befunde. 73
2. Quantitative Untersuchungen. 75
a) Bestimmung der Flächenfaktoren und quantitative Auswertung der Gaschromatogramme. 75
b) Quantitative Ergebnisse der Tosylat-Solvolysen. 77
c) Die Umwandlung der Reaktionsprodukte unter den Bedingungen der Solvolyse 78

Literaturverzeichnis 80

Zusammenfassung. 82

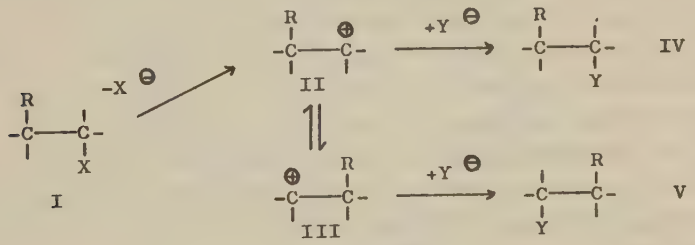
I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

A. Nachbargruppenbeteiligung bei Solvolysen

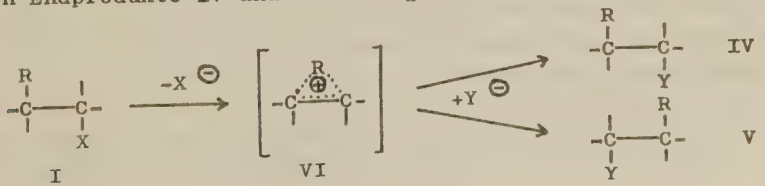
1. Allgemeines

Die theoretische Deutung solvolytischer Reaktionen erfuhr in den letzten 2 Jahrzehnten mit der Einführung des Begriffs der Nachbargruppenbeteiligung eine fruchtbare Bereicherung und Vertiefung.

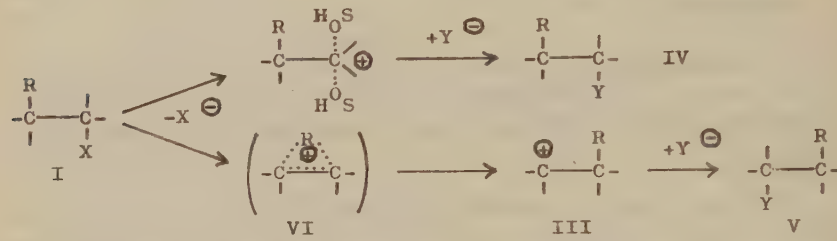
Der klassische S_N1-Mechanismus nach INGOLD fordert für die häufig unter Umlagerung verlaufenden Solvolysen die Ausbildung des durch Austritt von X aus I entstehenden Carboniumions II im RG-bestimmenden Schritt. Die Einstellung des Gleichgewichts mit dem umgelagerten Carboniumion III, aus dem das Endprodukt V hervorgeht, erfolgt vergleichbar rasch mit der Weiterreaktion zum nichtumgelagerten Produkt IV:



Bei Solvolysereaktionen mit Nachbargruppenbeteiligung hingegen nimmt eine ß-ständige Gruppe R im RG-bestimmenden Schritt der Ionisation eine Bindungsbeziehung zum Solvolysenzentrum auf. Das hierbei auftretende verbrückte Carboniumion VI kann eine echte Zwischenstufe der Reaktion sein, aus der direkt die beiden Endprodukte IV und V hervorgehen:



Es kann aber auch einen Übergangszustand der Reaktion zum umgelagerten Carboniumion III darstellen; in diesem Fall ist eine Bildung von IV nur in einer Konkurrenzreaktion auf dem Band zwischen S_N1 und S_N2 mit Lösungsmittel-Participation möglich:



Dem Nachweis des Nachbargruppen-Effekts dienen hauptsächlich 2 Kriterien:

Die Nachbargruppenhilfe senkt das Energieniveau des Übergangszustandes der Reaktion. Ionisationen mit Nachbargruppenbeteiligung verlaufen daher rascher. Dieses kinetische Kriterium, d.h. ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit mit der eines Grundkörpers, dem die Möglichkeit der Hilfestellung durch eine Nachbargruppe R fehlt, ist naturgemäss nur bei grossen Beschleunigungen eindeutig. Es ist immer an die Berücksichtigung der durch Variation von R veränderten Verhältnisse im elektronischen und sterischen Gefüge der Molekel gebunden. Eine Aussage darüber, ob es sich bei dem verbrückten Ion um eine Zwischenstufe oder einen Übergangszustand handelt, erlaubt dieses Kriterium nicht.

Die Beteiligung der Nachbargruppe an der Ionisation fordert eine stereospezifische Bildung der Endprodukte. So muss z.B. bei einer Ionisation am Asymmetriezentrum nichtumgelagertes IV mit Konfigurationserhaltung im Sinne einer doppelten WALDEN-Umkehr entstehen. Dieses Kriterium des sterischen Ablaufs kann an Aussagekraft durch gewisse Solvatations- und Abschirmeffekte verlieren, ist aber im allgemeinen zuverlässiger als das kinetische.

Reaktionen in Eisessig und Ameisensäure, also Acetolysen und Formolysen, eignen sich gut zum Studium des Phänomens der

Nachbargruppenbeteiligung; in diesen schwach nucleophilen Medien mit ihrer geringen Fähigkeit zur Kation-Solvatation wird das entstehende Carboniumion jede Möglichkeit intramolekularer Hilfestellung zu seiner Stabilisierung nutzen. Das Ausmass der Nachbargruppenhilfe nimmt ferner mit steigendem nucleophilen Charakter der Nachbargruppe R zu, da man die Bildung des verbrückten Ions als eine innermolekulare S_N2-Reaktion auffassen kann.

Ein weiteres mögliches Kriterium, um Nachbargruppeneffekte bei Ionisationsreaktionen aus dem Geflecht von sterischen, konformativen u.a. Effekten zu lösen, fanden H.C.BROWN und Mitarbeiter (Lit.1) in der Reduktion der Ketone mit Natriumborhydrid. Betrachtet man den Ionisationsvorgang als Übergang eines sp^3-Zentrums tetraedrischer Struktur in ein trigonales mit sp^2-Hybridisierung, so liegt in der Reduktion der Ketone ein Hybridisierungswechsel umgekehrten Vorzeichens vor. Beide Reaktionen werden durch konformative und Ortho-Effekte gegensinnig beeinflusst. Bei der Ketonreduktion existiert jedoch kein Gegenstück für den Nachbargruppeneffekt bei der Ionisation, was zu dessen Nachweis dienlich sein kann.- Die Autoren fanden einen spiegelbildlichen Gang in den RG-Konstanten der Solvolyse der Cyclanyl-tosylate und der Reduktion der Cyclanone mit Natrium-borhydrid (Tab.1). Damit wurde wahrscheinlich, dass die extrem hohen Sovolysengeschwindigkeiten der Cyclanyl-tosylate des mittleren Ringgebiets nicht auf eine transannulare H-Beteiligung zurückgehen.

2. Mittlere-Ring-Reaktivität und Nachbargruppeneffekte

Die Bildung eines verbrückten Carboniumions aus einer offenkettigen Verbindung ist als Ringschlussreaktion immer von der Blockierung mehrerer Rotations-Freiheitsgrade begleitet; sie muss also, obgleich enthalpiemässig günstig, gegen die mit ihr verbundene Entropieverminderung erzwungen werden. Geht man von vorneherein von drehungseingeschränkten cyclischen Verbindungen aus, so sollte dieser störende Entropiefaktor weniger einschneidend in Erscheinung treten.

Im Rahmen der Untersuchungen unseres Arbeitskreises über

Tabelle 1

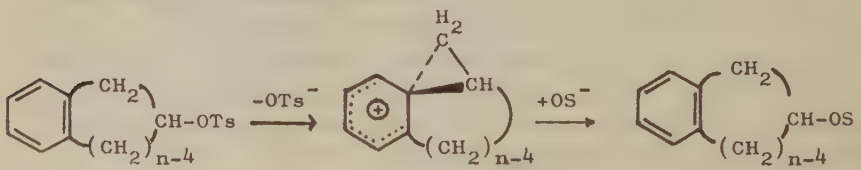
RG-Konstanten der Acetolyse von Cycloalkyl-tosylaten bei 70°(A) und der Natrium-borhydrid-Reduktion von Cycloalkyl-ketonen bei 25°(B) in Abhängigkeit von der Ringgrösse n (nach Lit.1)

n	(A) $10^5 k_1$ (sec^{-1})	(B) $10^4 k_2$ (1/Mol sec^{-1})
5	32.2	31.8
6	2.37	372 +)
7	60.0	4.90
8	452	0.441
9	408	0.203
10	891	0.103
11	116	0.152
12	7.70	1.05
15	5.18	2.41

+) aus Daten bei anderer Temperatur berechnet

mittlere Ringe wurden Systeme zugänglich, die sich vorzüglich als Modelle zum Studium von Nachbargruppeneffekten eignen:

So steigt bei der Formolyse der 1.2-Benzo-cyclenyl-4-tosylate VII die Reaktionsgeschwindigkeit bei 35° vom sechs- zum achtgliedrigen Ring rund um den Faktor 100 (Tab.2). Diese RG-Erhöhung wurde auf die Bildung eines Phenonium-Ions VIII zurückgeführt. Dieses entspricht einem Spiran-System, dessen o-Positionen über eine Polymethylen-Kette miteinander verknüpft sind; der dreigliedrige Ring und der durch Übernahme der Carboniumladung in seiner aromatischen Resonanz gestörte Kern stehen senkrecht aufeinander.



VII VIII IX

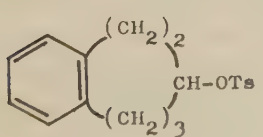
Tabelle 2

Formolyse der 1.2-Benzo-cyclenyl-4-tosylate VII bei 35° (Lit.2,7)

VII, n=	6	7	8	9
$10^5 k_1$ (sec^{-1})	28.0	154	2300	708

Das Auftreten von Phenonium-Ionen bei Ionisationsreaktionen wurde durch Untersuchungen von S.WINSTEIN und Mitarbeitern am 1-Phenyl-propyl-2- und ß-Aryl-äthyl-System wahrscheinlich gemacht (Lit.3,4) und durch stereochemische Befunde D.J.CRAMs bei der Acetolyse von threo- und erythro-2-Phenyl-butyl-3-tosylat bestätigt (Lit.5).

Das hier diskutierte Phenonium-Ion VIII ist für n = 8 energetisch am günstigsten, da dann, wie das Kalottenmodell zeigt, erstmals eine spannungsfreie Überbrückung der o-Positionen des Phenonium-Ions durch vier Methylen-Gruppen möglich wird. Die Annahme des Auftretens von VIII wird durch die Produktanalyse gestützt: Für VII,n = 7,8 wurden nach Verseifung eventueller Formiate quantitativ die entsprechenden Carbinole IX (S = H) erhalten; das Phenonium-Ion bietet keine direkte Möglichkeit der Eliminierung zum Olefin. Dagegen ist das reichliche Auftreten von 1.2-Dialin bei der Formolyse von VII,n = 6 mit einem weitgehenden Ablauf über das klassische Carbonium-Ion vereinbar.- Die Annahme, dass die RG-Steigerung von VII mit zunehmender Ringgrösse wie bei den einfachen Cyclanyl-tosylaten (Tab.1) auf konformative Effekte zurückzuführen sei, wurde durch Messung der Formolysegeschwindigkeit des isomeren 1.2-Benzo-cyclooctenyl-5-tosylats X entkräftet. Der für X gefundene k_1-Wert von 2.36×10^{-5} (sec^{-1}) bei 35°(Lit.2) lässt keine wesentliche Reaktionshilfe seitens des aromatischen Kerns mehr erkennen. Die um den Faktor 1000 grössere RG-Konstante des 4-Tosylats bietet jedoch ein starkes Argument



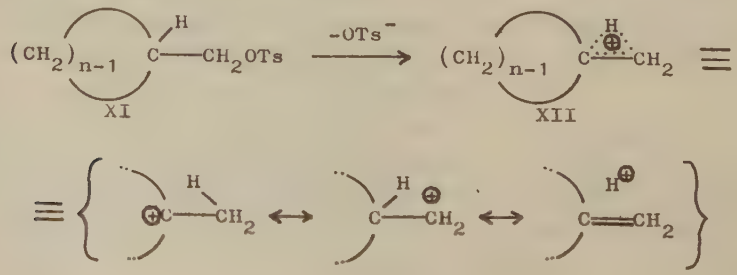
X

für die Ionisationserleichterung durch Ausbildung des Phenonium-Ions VIII, n = 8.

Weitere Befunde über das Auftreten von Phenonium-Ionen als Zwischenstufen im mittleren Ringgebiet wurden in der Reihe der 1.2-Benzo-cyclenyl-3-methyl-tosylate, die prinzipiell zur Ausbildung des nämlichen Phenonium-Ions VIII befähigt sein sollten, sowie bei der CHAPMAN-Variante der Beckmann-Umlagerung der anti-1.2-Benzo-cyclenon-3-oxim-trinitrophenyläther erhalten. Hier sei auf die zusammenfassende Darstellung von R.HUISGEN (Lit.6) verwiesen.

Wie die BAEYER-Spannung im Falle der Formolyse der 1.2-Benzo-cyclenyl-4-tosylate lassen sich auch andere Eigenschaften der mittleren Ringe zum Studium von Nachbargruppeneffekten nutzen. So ist bekannt, dass in 7-12gliedrigen Kohlenstoffringen die Kombination von PITZER-Spannung, BAEYER-Spannung und Pressung der VAN-DER-WAALS-Radien die Ringliganden aus dem Ringbereich herauszudrücken versuchen; eine Illustration für die Neigung zur Verminderung der Koordinationszahl von Ringgliedern boten schon die RG-Konstanten der Tab.1 (S.12). Ist daher die Nachbargruppe R Ligand eines Ringes, so sollte man im mittleren Ringgebiet bevorzugt eine Nachbargruppenhilfe erwarten, da im verbrückten Kation sich R schon weiter aus der Spannungszone des Ringes entfernt hat.

Nach orientierenden Vorversuchen G.SEIDLs (Lit.7) untersuchte E.A.REINSCH am hiesigen Institut daher die Formolyse der Cycloalkylmethyl-tosylate XI, um näheren Aufschluss über eine eventuelle Beteiligung von Wasserstoff bei der Ionisation im Sinne von XII zu erhalten:



Über ß-Wasserstoff als aktiv wirksame Nachbargruppe finden sich in der Literatur sehr spärliche Angaben. Wegen des schwach nucleophilen Charakters von H ist eine Hilfestellung nur für ganz günstige Systeme zu erwarten.

Ein Eingreifen des Wasserstoffs in den Ionisationsakt geht aus Messungen des kinetischen Isotopie-Effekts k_H/k_D am 2-Cyclohexyl-(3)-butyl- und 2-Methyl-(3)-butyl-Systems hervor (Lit. 8,9). Die weit über bislang bekannten sekundären Isotopie-Effekten liegenden Werte (1.55 bis 2.25, je nach Bedingungen) erlauben jedoch keine Aussage darüber, ob eine verbrückte Zwischenstufe auftritt oder nicht.

Die Reaktionsbeschleunigung durch benachbarten Wasserstoff ist in offenkettigen Systemen gering: So steigt beim 2-Methylbutyl-(3)-tosylat unter Berücksichtigung des reaktionshemmenden induktiven Effekts der Methylgruppe die RG der Acetolyse bei 50° maximal um den Faktor 10 gegenüber der des 2-Butyltosylats (Lit.9), für das die Produktanalyse nur eine ganz geringe H-Beteiligung erkennen lässt (Lit.10).

Aus stereochemischen Studien glauben D.J.CRAM und J.TADANIER für das 2-Cyclohexyl-butyl-(3)-tosylat eine H-verbrückte Zwischenstufe mit Wasserstoffbrücke zu einem Solvens-Molekül postulieren zu können (Lit.8); doch lässt sich die beobachtete Konfigurationserhaltung - die Reinheit des nur zu 12% isolierten Produkts ist zweifelhaft - auch durch Ausbildung eines Ionenpaars unter H-Wanderung und einem dabei auftretenden Abschirm-Effekt durch die OTs^--Gruppe befriedigend deuten.

Ein eindeutiger Nachweis eines H-verbrückten Ions als Zwischenstufe bei Solvolysereaktionen liegt bislang noch nicht vor. Da H-Beteiligungen bevorzugt bei Systemen auftreten, die ein benachbartes tertiäres Kohlenstoff-Atom enthalten, scheint die H-Wanderung ihre Triebkraft von der Bildungstendenz des tert. Carbonium-Ions zu erhalten. Ein H-verbrücktes Kation wäre daher nur als Übergangszustand der Reaktion zu diesem tert. Carbonium-Ion zu werten. Definitiv ausschliessen lässt sich eine verbrückte Zwischenstufe jedoch nicht.

Nach den Untersuchungen von E.A.REINSCH (Lit.11) passiert

die Geschwindigkeit der Formolyse der Cycloalkylmethyl-tosylate XI im mittleren Ringgebiet ein Maximum (Tab.3), das man mit grosser Wahrscheinlichkeit einer begünstigten H-Beteiligung zuschreiben darf. Die gemessenen kinetischen Isotopie-Effekte beim Ersatz des tertiären Wasserstoffs gegen Deuterium lassen beim Cyclohexylmethyl-tosylat (k_H/k_D = 2.39) und Cyclooctylmethyl-Derivat (k_H/k_D = 1.50) kaum Zweifel daran, dass die Bindungslösung des tertiären Wasserstoffs in den RG-bestimmenden Akt einbezogen ist. Die Analyse der Formolyseprodukte des Cyclohexylmethyl-tosylats brachte jedoch keinen Hinweis darauf, dass dem verbrückten Ion XII,n = 6 der Charakter einer echten Zwischenstufe zukommt (s.Kap.III B).

Tabelle 3

RG-Konstanten der Formolyse von Cycloalkylmethyl-tosylaten XI bei 65° (Lit.11)

XI, n=	$10^5 k_1$ (sec^{-1})
6	0.745
7	4.63
8	6.21
10	6.67
15	2.55

B. Problemstellung

Es lag nahe, die in der Reihe der 1.2-Benzo-cyclenyl-4-tosylate und der Cycloalkylmethyl-tosylate auftretenden Nachbargruppen-Effekte durch Messung der Reduktionsgeschwindigkeit der entsprechenden Ketone mit Natrium-borhydrid nach H.C.BROWN (Lit.1) auf ihre Realität hin zu prüfen.

In vorliegender Arbeit sollte daher die Kinetik der Reaktion der 1.2-Benzo-cyclenone-(4) mit Natriumboranat verfolgt werden. Dabei interessierten auch die Hydrierungsgeschwindigkeiten stellungsisomerer 1.2-Benzo-cyclenone.

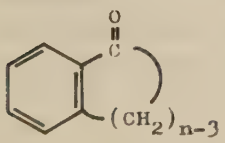
In Ergänzung der Befunde von E.A.REINSCH galt es, die Kinetik der Reduktion der Cycloalkyl-methylketone zu untersuchen.

Die auf Grund der Formolysenergebnisse des Cyclohexylmethyl-tosylats entwickelten Vorstellungen über die Art der H-Beteiligung sollten am Cyclooctylmethyl-tosylat geprüft werden. Für dieses lagen nur die Daten einer provisorischen Produktanalyse von G.SEIDL (Lit.7) vor. Bei der Formolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats auftretende Sekundärreaktionen (s.Kap.III B) liessen es jedoch ratsam erscheinen, zur Acetolyse der Tosylate überzugehen. Es wurde deshalb die Solvolyse von Cyclohexylmethyl- und Cyclooctylmethyl-tosylat in Eisessig kinetisch verfolgt und eine quantitative Analyse der Acetolyseprodukte beider Tosylate vorgenommen.

II. DIE NATRIUMBORHYDRID-REDUKTION VON 1.2-BENZO-CYCLENONEN UND CYCLOALKYL-METHYLKETONEN

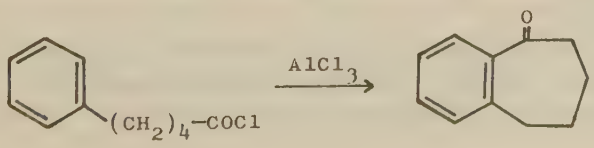
A. Die Darstellung der zur Reduktion verwendeten Ketone

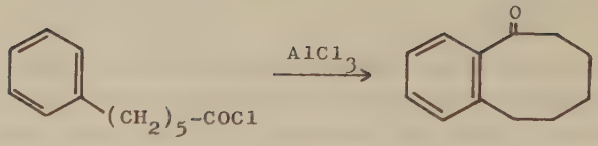
Sämtliche Ketone wurden, soweit nicht anders vermerkt, zur Reinigung in ihre Semicarbazone übergeführt und aus diesen durch Rückspaltung mit konzentrierter Oxalsäure wiedererhalten.

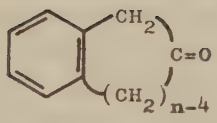


XIII

Die 1.2-Benzo-cyclenone-(3) (XIII, n = 5-8) sind alle in der Literatur beschrieben.
1.2-Benzo-cycloheptenon-(3) und 1.2-Benzo-cyclooctenon-(3) erhält man in guter Ausbeute durch intramolekulare Acylierung der entsprechenden ω-Phenyl-fettsäurechloride nach dem bekannten Verfahren der Verdünnungs-Cyclisierung (Lit.12):

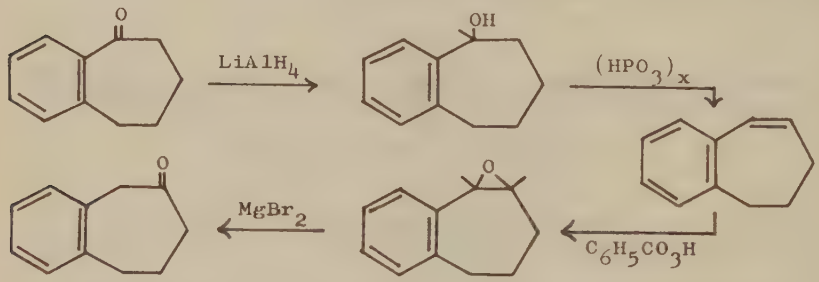




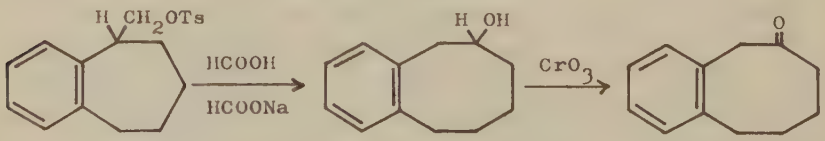


XIV

Die 1.2-Benzo-cyclenone-(4) (XIV, n = 6-8) werden nach bekannten Verfahren der Literatur dargestellt. 1.2-Benzo-cycloheptenon-(4) lässt sich nach E.RAUENBUSCH (Lit.13) auf folgendem Wege erhalten:

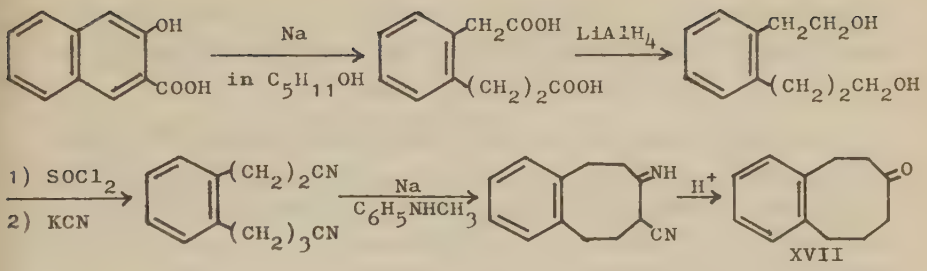


1.2-Benzo-cyclooctenon-(4) ist durch Chromsäure-Oxydation in Pyridin (Lit.14) aus dem entsprechenden Alkohol in guter Ausbeute erhältlich. Das 1.2-Benzo-cyclooctenol-(4) XV entsteht nach G.SEIDL (Lit.7) durch eine Ringerweiterungsreaktion in Ameisensäure oder Dioxan/Waser aus 1.2-Benzo-cycloheptenyl-3-methyl-tosylat XVI in 95proz. Ausbeute:

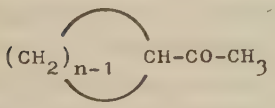


XVI XV

1.2-Benzo-cyclooctenon-(5)(XVII) wird nach E.M.FRY und L. F.FIESER (Lit.15) aus 2.3-Hydroxy-naphthoesäure in folgenden Reaktionsstufen dargestellt:

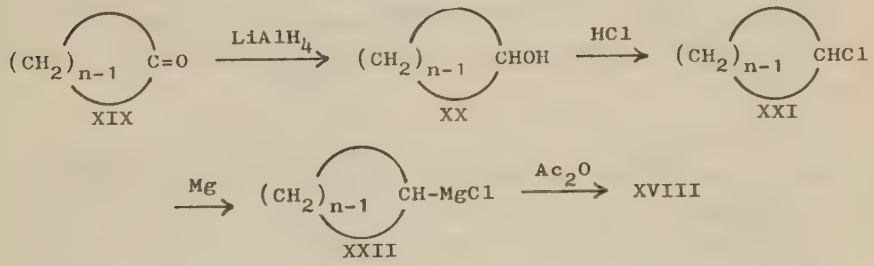


XVII



XVIII

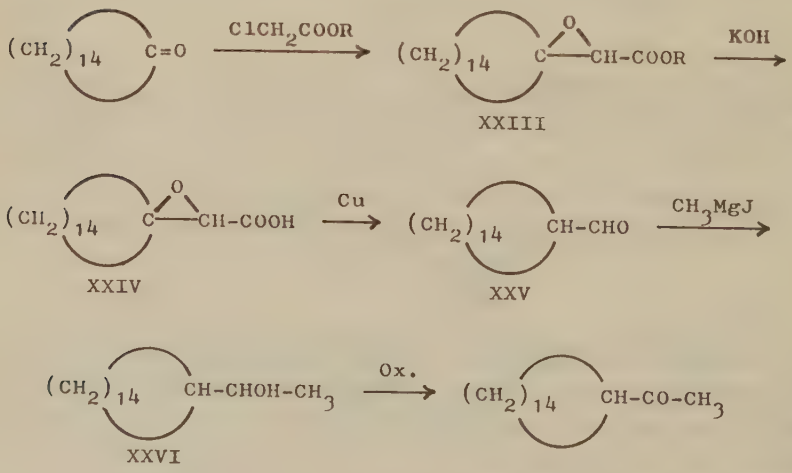
Die Cycloalkyl-methylketone (XVIII) lassen sich aus Cyclanonen XIX erhalten, indem man diese mit Lithiumaluminium-hydrid zu den entsprechenden Cyclanolen XX reduziert; die aus XX durch Kochen mit konz. Salzsäure darstellbaren Cycloalkyl-chloride XXI werden in die Grignardverbindungen XXII übergeführt und nach der Methode von M.S.NEWMAN und W.T.BOOTH (Lit.16) bei -76° mit Acetanhydrid zu den Ketonen XVIII umgesetzt:



Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptyl-methylketon waren bereits bekannt. Erstmals dargestellt wurden Cyclooctyl-, Cyclodecyl- und Cyclopentadecyl-methylketon. Die Ausbeuten beim Schritt XX --> XXI nehmen vom 6- zum 10-gliedrigen Ring stark ab, wohl deshalb, weil durch Chlorwasserstoff-Abspaltung und Übergang in die entsprechenden Cycloalkene die konformative Spannung in diesen Verbindungen des mittleren Ringgebiets vermindert wird. Parallel dazu sinken auch die Ausbeuten bei der

Grignard-Reaktion zu XVIII mit steigender Ringgrösse, sei es wegen Zunahme von Nebenreaktionen oder wegen der verminderten Tendenz zur Bildung der Grignard-Verbindung selbst.

Die Darstellung des Cyclopentadecyl-methylketons ist nach obigem Schema wegen der Instabilität des Cyclopentadecyl-chlorids nicht durchführbar. Geeignet erweist sich der Weg über eine Glycidester-Kondensation (DARZENS-Reaktion), wobei als Kondensationsmittel Kalium-t-butylat dient. Exalton (XIX, n = 15) wird mit Chloressigsäure-äthylester nahezu quantitativ in den entsprechenden Glycidester XXIII übergeführt; nach Verseifen mit methanolischer Kalilauge und Decarboxylierung der freien Glycidsäure XXIV unter Zusatz von Kupferpulver erhält man 43% Cyclopentadecyl-formaldehyd (XXV). Der daraus durch Reaktion mit Methyl-magnesiumjodid entstehende sekundäre Alkohol XXVI (81%) wird durch eine OPPENAUER-Oxydation in 89-proz. Ausbeute zum Cyclopentadecyl-methylketon dehydriert:



B. Die Kinetik der Ketonreduktion mit Natrium-borhydrid

1. Methode der kinetischen Messung

Die Reduktion von Carbonylverbindungen mit Natrium-borhydrid verläuft nach folgender Bruttogleichung:

Am Beispiel des Acetons konnten H.C.BROWN, O.H.WHEELER und K.ICHIKAWA (Lit.17) zeigen, dass die Reduktion in mehreren Teilschritten erfolgt, wobei die erste Hydridübertragung des Natrium-borhydrids als langsamste Stufe RG-bestimmend ist.

Dass im RG-bestimmenden Schritt der Reaktion ein nucleophiler Angriff des Boranat-Ions stattfindet, geht auch aus der Substituentenabhängigkeit hervor, die G.G.SMITH und R.P.BAYER (Lit.18) bei der kinetischen Verfolgung der Reduktion 2- und 3-substituierter Fluorenone mit Natrium-borhydrid fanden.

Man misst daher für die Reaktion mit ihrem stöchiometrischen Verbrauch von 4 Aquivv. Keton die 2. Reaktionsordnung, für die die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \; (a - 4x) \; (b - x)$$

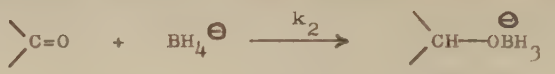
wobei a die Keton-Anfangskonzentration in Mol/l, b die Anfangskonzentration an Natrium-borhydrid und x die molare Konzentration des zur Zeit t umgesetzten Borhydrids bedeuten. Über die endliche Reaktionszeit t integriert, erhält man den Ausdruck:

$$k_2 t = \frac{1}{a - 4b} \ln \frac{b \; (a - 4x)}{a \; (b - x)}$$

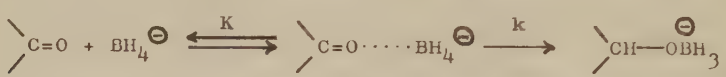
Verfolgt man den Fortschritt der Reduktionsreaktion an der Abnahme des Borhydrid-Titers (b - x) mit der Zeit t, so lässt sich bei bekanntem a und b aus obiger Gleichung k_2 ermitteln.

Die gemessenen k_2-Werte stellen entweder die RG der direk-

ten Reaktion des Borhydrid-Ions mit der Carbonylgruppe dar:



oder sind das Produkt aus einer Gleichgewichts-Konstanten K für die Assoziation des Borhydrid-Ions mit der Carbonylverbindung und einer RG-Konstanten k für die sich anschliessende Reaktion der Hydridübertragung auf die Carbonylgruppe ($k_2 = Kk$):



Für den 2. Fall wird auch die Möglichkeit einer Lösungsmittelbeteiligung diskutiert (Lit.19).

Unbeschadet der noch nicht geklärten Alternative sollen die k_2-Werte der Reduktion jedoch in einfachem Zusammenhang mit der räumlichen und elektronischen Struktur der Carbonylverbindung stehen.

Da die Ketonreduktion eine bimolekulare Reaktion ist, werden bei ihr die Ortho-Effekte in ganz anderer Grössenordnung auftreten als beispielsweise bei Solvolysen. Man darf daher als prinzipiellen Nachteil dieser Methode zum Vergleich von Carbonyl-Reaktivitäten erwarten, dass sich elektronische Einflüsse nicht in dem Ausmass in den RG-Konstanten wiederfinden werden, wie es von Ionisationsreaktionen her bekannt ist. Die Deutung der Ergebnisse kann dadurch erschwert werden. An die Exaktheit der kinetischen Messung werden erhöhte Anforderungen gestellt.

Die Methode der Konzentrationsbestimmung hielt sich im Prinzip an die H.C.BROWNs (Lit.17). Als Lösungsmittel diente wasserfreies Isopropanol. Der Fortschritt der Reduktion wurde durch jodometrische Titration des unverbrauchten Borhydrids (Lit.23) bis zu einem durchschnittlichen Umsatz von 60% verfolgt.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete anfänglich die Messung des Borhydrid-Titers; eine befriedigende Reproduzierbarkeit der Messwerte konnte jedoch durch Verbesserung der Titra-

tionsmethode erreicht werden (s.exp.Teil). Auch G.G.SMITH und R.P.BAYER (Lit.18) weisen auf Schwierigkeiten bei der jodometrischen Borhydrid-Bestimmung hin; siehe dazu ferner Lit.20.

Die k_2-Werte wurden an Hand obiger Gleichung graphisch aus der Steigung der Geraden im k_2t/t-Diagramm ermittelt. Um meine Daten mit denen H.C.BROWNs vergleichen zu können, wählte ich ebenfalls 25° als Reaktionstemperatur. Die den einzelnen Messpunkten eines kinetischen Versuchs entsprechenden k_2-Werte streuten bis zu $\pm$ 4%. Die Reproduzierbarkeit der Kinetik lag im allgemeinen bei $\pm$ 2%; bei den sehr reaktiven Ketonen traten Streuungen um den Mittelwert bis zu $\pm$ 4% auf.

2. Messergebnisse

Die RG-Konstanten der Reduktion der 1.2-Benzo-cyclenone mit Natrium-borhydrid finden sich in Tabelle 4. Zum Vergleich wurden die k_2-Werte einiger offenkettiger Ketone aufgenommen. Bei den Ketonen der α-Reihe erreicht der k_2-Wert beim 7-Ringketon ein Maximum. XII,n = 8 reagiert nur etwa halb so schnell; beim α-Tetralon wird ein Absinken der RG-Konstante um den Faktor 11 beobachtet. Indanon-1 ist etwas reaktiver.

Die 1.2-Benzo-cyclenone-(4) reagieren bedeutend schneller. Auch hier findet sich ein RG-Maximum beim 7-gliedrigen Ringketon. Allen ß-Ketonen und dem Phenylaceton ist jedoch eine Irregularität im kinetischen Verhalten gemeinsam. Bei der Auswertung der Messergebnisse geht die Gerade im k_2t/t-Diagramm nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems; der extrapolierte Schnittpunkt mit der Zeitachse liegt meist 3-4 Minuten vor dem theoretischen. Die erhaltenen k_2-Werte dürften daher einen grösseren Fehler einschliessen.

Der k_2-Wert des 1.2-Benzo-cyclooctenons-(5) liegt in der Grössenordnung der RG-Konstante des Di-n-hexylketons, verhält sich also normal.

Die Tabelle 5 lehrt, dass die RG-Konstanten für die Reduktion der Cycloalkyl-methylketone mit steigender Ringgrösse allmählich abnehmen ohne Auftreten eines Extremwertes im mittleren Ringgebiet.

Tabelle 4

RG-Konstanten der Reduktion von 1.2-Benzo-cyclenonen und Vergleichsketonen mit Natrium-borhydrid in Isopropanol bei 25.00°

Keton	$10^4 k_2$ (1/Mol sec^{-1})
Indanon-1	1.74
Tetralon-1	0.816
1.2-Benzo-cycloheptenon-3	9.47
1.2-Benzo-cyclooctenon-3	5.01
Tetralon-2	65
1.2-Benzo-cycloheptenon-4	280
1.2-Benzo-cyclooctenon-4	150
1.2-Benzo-cyclooctenon-5	2.21
Aceton	63.0 +)
Acetophenon	13.9 ++)
2-Methylacetophenon	5.65
Phenylaceton	66
Di-n-hexylketon	2.67 +)

+) Werte nach Lit.17 ++) Wert nach Lit.17 durch eigene Messung bestätigt

Tabelle 5

RG-Konstanten der Reduktion von Cycloalkyl-methylketonen mit Natrium-borhydrid in Isopropanol bei 25.00°

Keton XVIII n=	$10^4 k_2$ (1/Mol sec^{-1})
5	9.00
6	8.36
7	4.92
8	3.73
10	1.75
15	1.27

C. Diskussion

In der Folge werden die RG-Konstanten in der Dimension $10^4 k_2$ (1/Mol sec^{-1}) ausgedrückt.

1. 1.2-Benzo-cyclenone-(3)

Ein Vergleich der RG-Konstanten von Aceton und Acetophenon (Tab.4) zeigt zunächst die unterschiedliche Reaktivität eines aliphatischen und aromatischen Ketons. Die auf rund 1/5 des Wertes für Aceton abgesunkene RG des Acetophenons wird von H.C.BROWN (Lit.17) vornehmlich dem verminderten elektrophilen Charakter des Carbonyl-Kohlenstoffs zugeschrieben als Folge des mesomeren Effekts zwischen Ketogruppe und Kern:

Auf der anderen Seite verraten die Vergleichstypen im RG-Abfall von Aceton zu Di-n-hexylketon die grosse Bedeutung der sterischen Abschirmung des Reaktionszentrums.

Wie aus spektralen Daten (Lit.21) hervorgeht, ist im 2-Methylacetophenon der Carbonylgruppe eine koplanare Einstellung mit dem Kern durch die o-ständige Methylgruppe verwehrt. Die damit verbundene Schwächung der Mesomeriebeziehung zwischen Ketogruppe und Kern sollte zu einer Reaktivitätssteigerung gegenüber dem Acetophenon führen. Das Gegenteil ist der Fall (Tab.4). Der reaktionsfördernde Einfluss der sterischen Mesomeriehinderung wird offensichtlich durch den starken Ortho-Effekt der Reaktion überkompensiert.

Von einem merkwürdigen Befund berichten H.C.BROWN und K. ICHIKAWA (Lit.22) bei der Reduktion von Phenyl-alkylketonen mit Natrium-borhydrid: Mit zunehmender Alkyl-Verzweigung sinkt zunächst die RG der Reduktion in erwarteter Weise (Tabelle 6); für das Phenyl-t-butylketon wird jedoch mit 131 ein k_2-Wert

Tabelle 6

RG-Konstanten der Reduktion
von Phenyl-alkyl-ketonen mit Natrium-borhydrid in Isopropanol
bei 25° (Lit.22)

Keton	$10^4 k_2$ (l/Mol sec^{-1})
Phenyl-methyl-	14.0
Phenyl-äthyl-	7.83
Phenyl-isopropyl-	6.62
Phenyl-isobutyl-	1.14
Phenyl-t-butyl-	131

gefunden, der noch über dem des Acetons liegt. Diese überraschende Reaktivitätssteigerung erklären die Autoren ebenfalls mit dem Phänomen der sterischen Hinderung der Resonanz: Der ungünstigen sterischen Wechselwirkung der raumerfüllenden t-Butylgruppe mit den o-Wasserstoffatomen des Kerns kann sich die Molekel nur durch Rotation um die Achse Kern-Acylrest entziehen. Die höhere Reaktivität der teilweise entkoppelten Carbonylgruppe soll durch den nun zutage tretenden reaktionsfördernden induktiven Effekt des Phenylrests so verstärkt werden, dass sie sowohl den induktiven Effekt der t-Butylgruppe als auch den zweifellos hohen Ortho-Effekt der Reaktion überspielt.

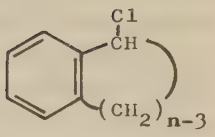
Eine Deutung des unterschiedlichen reaktiven Verhaltens von 2-Methyl-acetophenon und Phenyl-t-butylketon ist bislang nicht möglich.

Nach Untersuchungen von R.HUISGEN und Mitarbeitern (Lit.24) fallen die RG-Konstanten der Äthanolyse von 1.2-Benzo-cyclenyl-(3)-chloriden beim Übergang vom 5- zum 8-gliedrigen Ring um 3 Zehnerpotenzen (Tabelle 7). Dies ist die Folge einer sterischen Mesomeriehinderung im mittleren Ringgebiet, d.h. einer zunehmenden Schwächung der mesomeren Wechselwirkung zwischen Carbonium-Zentrum und Kern mit steigender Ringgrösse.

In der Reihe der 1.2-Benzo-cyclenone-(3) sollte dieser

Tabelle 7

RG-Konstanten der Athanolyse von 1.2-Benzo-cyclenyl-(3)-chloriden bei 40° (Lit.24)



n=	$10^6 k_1$ (sec^{-1})
5	781
6	210
7	6.07
8	0.768

teilweisen Entkoppelung daher eine Zunahme der Keton-Reaktivität entsprechen. Untersuchungen der UV-Spektren dieser Ketone durch unseren Arbeitskreis bieten für diese Entkoppelung eine gute Stütze (Lit.25).

Tatsächlich findet man in der Folge vom 6- zum 7-gliedrigen α-Keton ein elffaches Ansteigen der RG-Konstante. Ihr erneutes Absinken beim 8α-Keton zeigt einen weiteren Effekt auf, der dem reaktionsfördernden Einfluss der zunehmenden Entkoppelung der Carbonylgruppe entgegengerichtet ist. Dies dürfte wohl der Ortho-Effekt der bimolekularen Reaktion sein. Schon das Kalotten-Modell lässt erkennen, dass im 8-gliedrigen Ring der Carbonyl-Kohlenstoff viel schwerer zugänglich ist als im 6-gliedrigen, der eine Annäherung des Reagens frei von beiden Seiten her gestattet.

Gegenüber diesen Effekten der sterischen Mesomeriehinderung und der Abschirmung des Reaktionszentrums scheinen konformative Phänomene, die bei den Cyclanonen eine dominierende Rolle spielen, bei den 1.2-Benzo-cyclenonen etwas in den Hintergrund zu treten. Während die $10^4 k_2$-Werte des Cyclopentanons und Cyclohexanons 31.8 bzw. 372 betragen (Tab.1), zeigen die entsprechenden 1.2-Benzo-cyclenone-(3) einen kleinen Unterschied in umgekehrter Richtung. Offensichtlich ist der konformative Effekt, der das trigonale Zentrum im Cyclopentanon begünstigt, im α-Indanon stark abgeschwächt; die Carbonylgruppe besitzt nur noch einen sp^3-Nachbar. Andererseits lässt das Auftreten

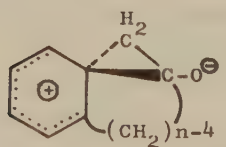
von 3 sp^2-Zentren im Fünfring des α-Indanons eine leichte Erhöhung der BAEYER-Spannung erwarten, die neben einem geringeren Ortho-Effekt für die geringe Reaktivitätssteigerung des Ketons im Vergleich zum α-Tetralon verantwortlich sein dürfte.

2. 1.2-Benzo-cyclenone-(4) und 1.2-Benzo-cyclooctenon-(5)

Die RG-Konstante des 1.2-Benzo-cyclooctenons-(5) ist mit 2.21 im Vergleich zu der des Cyclooctanons (0.44; s.Tab.1) normal. Die leichte Erhöhung dürfte auf den induktiven Effekt des Phenylrests und die geringere PITZER-Spannung zurückgehen.

Phenylaceton, die einfachste offenkettige Vergleichssubstanz, reagiert nur wenig schneller als Aceton. Möglicherweise wird der induktive elektronenanziehende Effekt der Benzylgruppe durch den Ortho-Effekt kompensiert.

Die RG-Konstanten der ß-Ketone sind unverhältnismässig hoch und zeigen beim 7-gliedrigen Ring ein Maximum mit 280. Die schnelle Reduktion des 7- und 8-gliedrigen 1.2-Benzo-cyclenons-(4) entspricht nicht der Erwartung. Der reaktionsfördernde induktive Einfluss des Phenyls kann nicht für die Reaktivitätssteigerung allein verantwortlich sein. Vielmehr lassen der Ortho-Effekt, die PITZER-Spannung und selbst die wenig wahrscheinliche Phenonium-Stabilisierung des Ketons gemäss XXVII ein Absinken der RG vom 6- zum 8-gliedrigen Keton erwarten. Es liegt nahe, eine Sonderstellung der ß-Ketone, die alle dem Benzyltyp entsprechen, zu vermuten.



XXVII

Auffallend ist bei den ß-Ketonen und dem Phenylaceton die schon S.23 erwähnte Nullpunkts-Anomalie bei der graphischen Auswertung der Messergebnisse. Sie macht sich besonders deutlich beim 7ß-Keton bemerkbar. Rein rechnerisch deutet sie auf einen zu hohen Anfangsverbrauch der Reaktion an Natrium-borhydrid.

H.C.BROWN und K.ICHIKAWA (Lit.17) beobachteten die gleiche Irregularität bei der Messung der Reduktionsgeschwindigkeit

des Benzaldehyds (502 bei - 8.7°) sowie "einiger anderer sehr reaktiver Ketone". Zur Erklärung des Phänomens ziehen sie die Beobachtung heran, dass in wässrigem Medium die Reduktion der Carbonylverbindungen rascher verläuft als in Isopropanol. Da bei der Konzentrationsbestimmung im Verlauf der jodometrischen Titration der Messprobe ein Keton-Hydrid-Gemisch kurzzeitig in schwach alkalischer wässriger Lösung vorliegt (s.exp.Teil), soll in dieser Zeitspanne eine zusätzliche, stark beschleunigte Reduktion der Carbonylverbindung eintreten. Dies würde einem Mehrverbrauch an Borhydrid entsprechen, der messbar allerdings erst bei sehr reaktiven Ketonen in Erscheinung tritt.

Wir zogen ferner als mögliche Erklärung für die Anomalie und die Sonderstellung der ß-Ketone das Auftreten der Enolform dieser Ketone in Betracht.

G.SCHWARZENBACH und Mitarbeiter (Lit.26) haben die Enolgehalte einiger Monoketone gemessen. Die dabei aufgefundene stärkere Enolisierung der Cyclanone im Vergleich zum Aceton geht vermutlich auf einen Entropie-Effekt zurück, da im Ringketon zur Ausbildung der CC-Doppelbindung keine Rotationsfreiheitsgrade "eingefroren" werden müssen.

A.GERO (Lit.27) gibt für Phenylaceton einen auf reines Keton (100%) extrapolierten Enolgehalt von 2.9% an, der beim Verdünnen mit polaren Lösungsmitteln - also auch bei seiner titrimetrischen Bestimmung - absinkt. Der hohe Enolanteil soll von der Stabilisierung der Enolform durch Konjugation mit dem Kern herrühren.

Es ist also denkbar, dass die 1.2-Benzo-cyclenone-(4) als Ringketone mit der prinzipiellen Fähigkeit zur Bildung einer phenylkonjugierten Enolform ebenfalls höhere Enolgehalte aufweisen. Nach der von A.GERO (Lit.27) angegebenen Methode einer indirekten K.H.MEYER-Titration mit methanolischer Jodchlorid-Lösung unter Zusatz von Natrium-bicarbonat habe ich die Enolgehalte von Acetophenon, Phenylaceton, ß-Tetralon und 1.2-Benzo-cycloheptenon-(4) bestimmt.

Die Reproduzierbarkeit der Messwerte war unbefriedigend. Bei Acetophenon und Phenylaceton traten Streuungen bis zu 100%,

beim 7ß-Keton bis zu 20% auf. - Die aus dem mittleren Jodchlorid-Verbrauch der Ketone errechneten Enolgehalte sind in Tabelle 8 zusammengestellt; sie sind nicht auf 100% Keton extrapoliert. Zum Vergleich sind auch von A.GERO ermittelte Werte aufgeführt, die sich auf unverdünntes Keton beziehen.

Tabelle 8

Enolgehalte von Ketonen (A=eigene Messungen, B=nach A.GERO [Lit.27])

Keton	Mol-% Enol	
	A	B
Acetophenon	0.06	0.035
Phenylaceton	0.2	2.9
ß-Tetralon	1.5	-
1.2-Benzo-cycloheptenon-(4)	15	-

Wie Tab.8 zeigt, liegt der gemessene Enolgehalt des Acetophenons in der Grössenordnung des von A.GERO angegebenen Wertes; für Phenylaceton wird ein niedrigerer Enolanteil gefunden. Der Enolgehalt des ß-Tetralons ist ein Minimalwert, da bei Zugabe der Jodchlorid-Lösung vermutlich eine teilweise Aromatisierung zum ß-Naphthol eintritt. Das 7ß-Keton zeigt einen sehr hohen Grad der Enolisierung.

Obwohl die unbefriedigende Reproduzierbarkeit nur grössenordnungsmässige Vergleiche zulässt, geht aus Tab.8 hervor, dass die ß-Ketone mit grosser Wahrscheinlichkeit einen bedeutend höheren Enolanteil aufweisen als Acetophenon.

Das Auftreten der Enole kann zu schwer durchschaubaren Konsequenzen für die Kinetik der ß-Ketone führen. So ist eine spontane Acidwasserstoff-Reaktion des sauren Enols mit dem Borhydrid beim Start der Kinetik denkbar. Die Anomalie der kinetischen Messung fände damit ihre Erklärung in einem zu schnellen Anfangsverbrauch an Boranat. Es ist denkbar, dass die nun

schon einmal am Enolat-Sauerstoff verankerte Borhydrid-Molekel rasch den Reduktionsschritt leistet; dies würde jetzt einer innermolekularen Hydridverschiebung entsprechen.

Ein Nachstellen des Keto-Enol-Gleichgewichts würde bedeuten, dass die Messergebnisse in schwer kontrollierbarer Weise verfälscht sind, sei es durch eine Acidwasserstoff-Reaktion während der Reduktion des Ketons oder durch Störungen bei der Bestimmung der Abnahme des Borhydrid-Titers.

Da die Möglichkeit einer Verfälschung der k_2-Werte durch die teilweise Enolisierung der ß-Ketone nicht ausgeschlossen werden kann, ist der Aussagewert der gemessenen RG-Konstanten der 1.2-Benzo-cyclenone-(4) gering. Eine exakte Deutung muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Insbesonders ist es jetzt nicht möglich, die Reduktionsgeschwindigkeit der 1.2-Benzo-cyclenone-(4) als Kriterium für die bei der Solvolyse der 1.2-Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate auftretenden Nachbargruppen-Effekte zu werten.

3. Cycloalkyl-methylketone

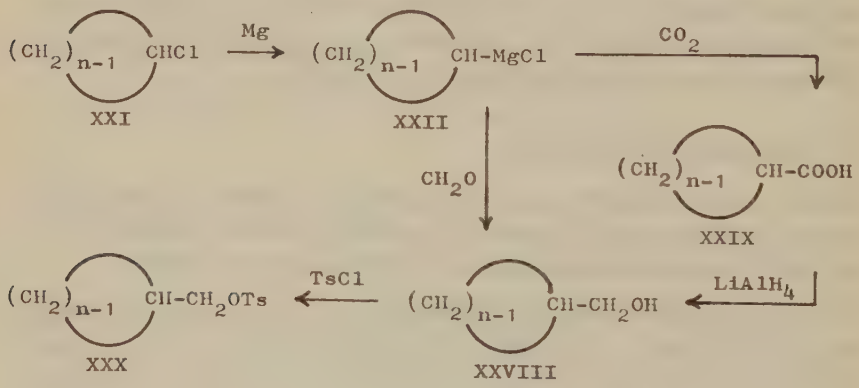
Der allmähliche Abfall in den RG-Konstanten in der Folge vom 5- zum 15-gliedrigen Cycloalkyl-methylketon (Tab.5) ist mit dem steigenden Ortho-Effekt der Reaktion vereinbar.

Die Tatsache, dass die RG-Konstanten der Cycloalkyl-methylketone einen stetigen Gang ohne Anomalie zeigen, bietet eine gute Stütze für das Auftreten einer Wasserstoffbeteiligung bei der Solvolyse der Cycloalkylmethyl-tosylate (vgl.Tab.3).

III. BEITRAGE ZUR SOLVOLYSE VON CYCLOHEXYLMETHYL- UND CYCLOOCTYLMETHYL-TOSYLAT

A. Die Darstellung der Tosylate

Cycloalkylmethyl-tosylate XXX sind aus Cycloalkyl-chloriden XXI zugänglich, indem man ihre Grignardverbindungen XXII entweder direkt mit Formaldehyd zu den entsprechenden Cycloalkyl-methanolen XXVIII umsetzt oder durch Carboxylierung von XXII zuerst die entsprechenden Cycloalkan-carbonsäuren XXIX darstellt und diese mit Lithiumaluminium-hydrid zu XXVIII reduziert. Die Reaktion dieser Alkohole mit p-Toluol-sulfochlorid ergibt die Tosylate XXX:



Die Darstellung des Cyclooctylmethyl-tosylats (XXX, n = 8) erfolgte über die Stufe der Cyclooctan-carbonsäure, da die direkte Reaktion der Grignardverbindung mit Formaldehyd sehr stark verunreinigtes Cyclooctyl-methanol liefert (Lit.11).

B. Ergänzungen zur Formolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats

Aus der kinetischen und präparativen Untersuchung der Formolyse der Cycloalkylmethyl-tosylate durch E.A.REINSCH (Lit.11) geht hervor:

1) Das Maximum der RG-Konstanten der Tosylat-Formolyse im mittleren Ringgebiet (Tab.3) kann von einem stärkeren Orthoeffekt der solvatisierten Tosylatgruppe herrühren; wahrscheinlicher geht es jedoch auf eine günstigere CH-Hilfeleistung zurück.

2) Die gefundenen kinetischen Isotopie-Effekte (s.S.16) stützen diese Annahme. Dass der H.D-Effekt bei XXX,n = 8 kleiner war als bei n = 6, konnte nicht befriedigend geklärt werden.

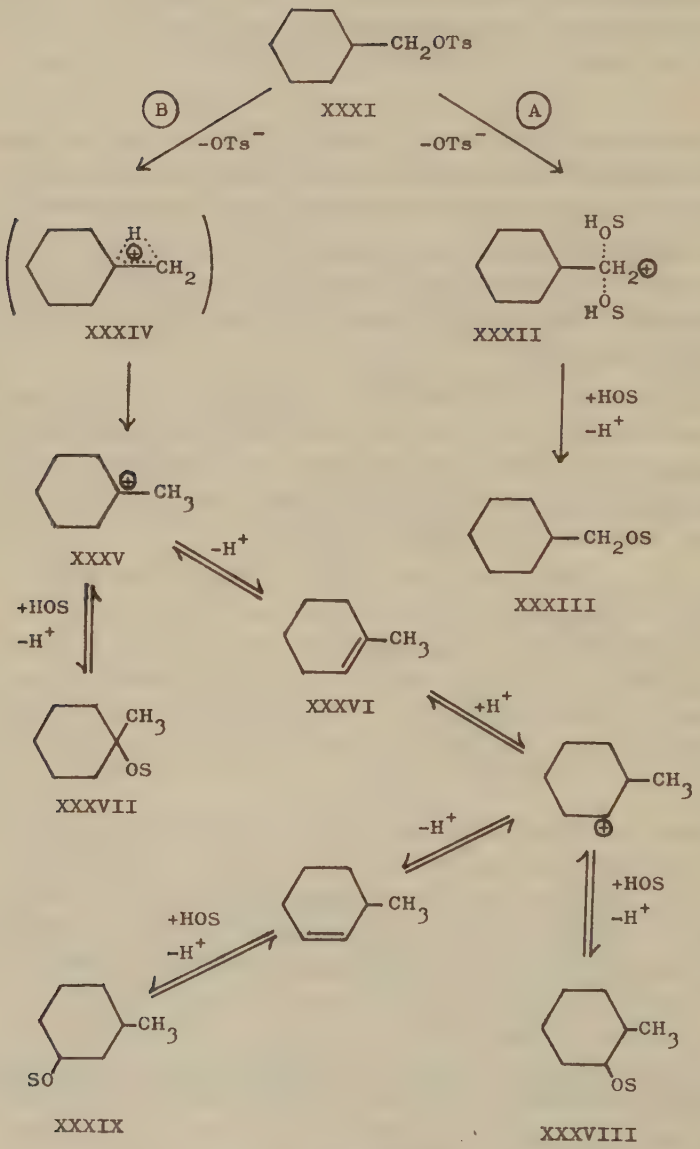
3) Nach Verseifen eventueller Formiate werden als Produkte der Formolyse von Cyclohexylmethyl-tosylat 1-Methylcyclohexen und isomere Methyl-cyclohexanole neben nichtumgelagertem Cyclohexyl-methanol isoliert.

4) In Ameisensäure steht 1-Methylcyclohexen mit den isomeren Methyl-cyclohexanolen, nicht aber mit Cyclohexyl-methanol in einem säurekatalysierten Gleichgewicht. Ein säurekatalysiertes Gleichgewicht zwischen 1-Methylcyclohexen und wenig Methylencyclohexan ist bereits bekannt (Lit.28).

5) Unter der Annahme, dass das für die Tosylat-Formolyse postulierte H-verbrückte Ion mit dem bei der Protonierung des Methylen-cyclohexans auftretenden Ion identisch ist, bedeutet das Fehlen von Cyclohexyl-methanol unter den Produkten der Reaktion von 1-Methylcyclohexen mit Ameisensäure, dass das H-verbrückte Ion sich offenbar nur zum tert. Carbonium-Ion hin öffnet.

6) Auf Grund der quantitativen Produktanalysen werden deshalb für die Formolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats (XXXI) zwei unabhängige Simultanreaktionen angenommen: Eine über das primäre Carbonium-Ion (XXXII) unter Lösungsmittel-Participation verlaufende Reaktion A zum Ester des Cyclohexyl-methanols (XXXIII) und eine unter H-Beteiligung verlaufende Reaktion B zum tert. Carbonium-Ion (XXXV), aus dem 1-Methylcyclohexen (XXXVI) und 1-Methyl-cyclohexanol (XXXVII) als Primärprodukte, sowie XXXVIII und XXXIX als Produkte einer säurekatalysierten Sekundärreaktion, sämtliche Alkohole als Ester, hervorgehen (s.Reaktionsschema 1).

7) Das Auftreten von zwei Simultanreaktionen wird auch durch



Reaktions-Schema 1

das Ansteigen des Cyclohexyl-methanol-Anteils bei der Formolyse des 1'd-Cyclohexylmethyl-tosylats gestützt.

8) Für ein verbrücktes Ion als Zwischenstufe finden sich keine Anhaltspunkte; ein H-verbrückter Übergangszustand (XXXIV) genügt allen experimentellen Befunden.

Die bei der quantitativen Analyse der Formolysenprodukte des Cyclohexylmethyl-tosylats von E.A.REINSCH erhaltenen Ergebnisse waren durch Produktanalysen nach langen Reaktionszeiten zu ergänzen. Es wurden deshalb Formolysen von XXXI mit einer Reaktionsdauer von 5 und 20 Halbwertszeiten durchgeführt. Ein Teil der Ansätze enthielt Natrium-formiat.

Nach Beendigung der Reaktion wurden Ester und Olefin abgetrennt, schonend verseift und das Alkohol/Alken-Gemisch gaschromatographisch analysiert. Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte an Hand von Eichspektren und erlaubte durch Zusatz einer Bezugssubstanz zum Analysengemisch die Angabe von Absolutausbeuten. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tab.9 zusammengefasst.

Tabelle 9

Produkte der Formolyse von Cyclohexylmethyl-tosylat bei 75°

Solvolysen-Nr.	1	2	3	4
Moläquiv. Na-formiat	-	-	1.5	1.5
Reaktionsdauer				
in Stdn.	45.5	232	45.5	232
in Vielfachen der Halbwertszeit +)	5.1	26.3	> 5.1	> 26.3
Produkte: (in Mol-%, bezogen auf eingesetztes Tosylat)				
1-Methylcyclohexen	0.8	2.4	12.0	2.9
1-Methylcyclohexanol	2.6	2.9	30.7	11.5
2-Methylcyclohexanol	8.5	3.8	9.7	10.8
3.Methylcyclohexanol	21.4	11.6	-	2.2
Cyclohexyl-methanol	8.0	6.1	10.3	9.1
Summe:	41.3	26.8	62.7	36.5

+) berechnet aus kinetischen Daten von Lit.11

Die Gesamtausbeuten an niedermolekularen Produkten nehmen mit steigender Reaktionszeit und Acidität des Solvens beträchtlich ab. Wir machen für die Fehlbeträge eine säurekatalysierte Olefinpolymerisation verantwortlich. Einen Hinweis darauf geben auch die harzigen Destillationsrückstände bei der Aufarbeitung des Formolysengemisches, die mit sinkender Gesamtausbeute ansteigen.

Berücksichtigt man den unvollständigen Umsatz bei Solvolyse Nr.1 (97.2%; nach den kinetischen Daten von Lit.11 berechnet) und Nr.3 (die entsprechenden Daten fehlen, doch darf man aus den Verhältnissen bei der Acetolyse - Kap.III C - schliessen, dass der Umsatz etwas höher liegt), so fällt jedoch eine innerhalb des Versuchsfehlers bemerkenswerte Konstanz des Cyclohexyl-methanol-Anteils innerhalb der beiden Versuchspaare auf. Die generell etwas stärkere Bildung des Carbinols bei den Formolysen mit Basenzusatz ist verständlich. Das Cyclohexyl-methanol, bzw. sein Formiat, scheint sich während der Formolyse nicht mehr sekundär zu verändern.

Dies wurde unabhängig mit reinem Cyclohexyl-methanol unter den Bedingungen der Formolyse bestätigt (Versuch Nr.5); nach 97.5-stdg. Erwärmen in Ameisensäure bei 75° wurde, wie die gaschromatographische Analyse zeigte, nach Standardaufarbeitung das eingesetzte Cyclohexyl-methanol zu 97.5% unverändert zurückerhalten; der Anteil an Olefin lag unter 1%.

Die Konstanz des Cyclohexyl-methanol-Anteils bei der langen Reaktionszeit sichert auch die Befunde, die für das 1-Methylcyclohexen bei 64-stdg. Reaktionsdauer (Lit.11) erhalten wurden: Eine sekundäre zusätzliche Bildung des Carbinols tritt nicht ein. - Diese Interpretation verliert nicht an Gültigkeit dadurch, dass die von E.A.REINSCH gefundenen Ausbeuten an Cyclohexyl-methanol (10.5-11.5%, je nach Bedingungen; Lit.11) bei dieser Untersuchung nicht ganz erreicht wurden.

Man darf daher aus den Ergebnissen der Produktanalyse und aus dem Verhalten des 1-Methylcyclohexens und Cyclohexyl-methanols unter den Bedingungen der Formolyse mit grosser Sicherheit auf das Auftreten von zwei unabhängigen Reaktionswegen bei der Formolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats schliessen.

Interessant ist der Konzentrationsgang der Methyl-cyclohexanole bei steigender Reaktionszeit. Mit zunehmender Zahl von Ionisationsakten - in saurem Medium grösser als in Formiat-gepufferter Lösung - nähert man sich dem thermodynamischen Reaktionsabschluss, ohne diesen voll zu erreichen. Das Polymere dürfte nämlich den stabilsten Zustand des Systems bedeuten. Nach kurzen Reaktionszeiten (Lit.11) überwiegt die 1-Methyl-Verbindung, die nach längerer Zeit hinter den offensichtlich thermodynamisch günstigeren 2- und 3-Methyl-Verbindungen zurücktritt. Nach noch längerer Zeit fliesst das Material langsam wieder aus dem "Reservoir" von XXXVIII und XXXIX ab, wobei die Konzentration des als "Verkehrsweg" dienenden 1-Methyl-cyclohexanols unverändert bleibt.

Bei den Versuchen im Formiat-gepufferten Solvens steht das Produkt auch nach langer Reaktionszeit dem des kinetischen Abschlusses näher. Die Ausbeute an niedermolekularen Produkten ist beim Versuch im Toluolsulfonsäure enthaltenden Medium nach 45 Stdn. fast ebenso weit abgesunken wie beim 232-Stunden-Versuch ohne Säure. Bemerkenswerterweise baut sich im letzten Fall keine entsprechend hohe Konzentration an 3-Methyl-cyclohexanol auf.

Die durch die säurekatalysierte Olefinpolymerisation verursachten niedrigen Gesamtausbeuten liessen es für die weiteren Untersuchungen ratsam erscheinen, auf ein weniger acides Solvens, nämlich Essigsäure, überzugehen.

C. Die Kinetik der Acetolyse von Cyclohexylmethyl- und Cyclooctylmethyl-tosylat

Die Acetolyse des Sechsring- und Achtring-methyl-tosylats wurde nach der Methode von S.WINSTEIN und Mitarbeitern (Lit.29) kinetisch verfolgt. Die Messungen wurden in reinem Eisessig mit und ohne Natrium-acetat-Zusatz vorgenommen. Der Fortschritt der Reaktion liess sich durch Titration der freigesetzten p-Toluolsulfonsäure verfolgen.

Die Acetolyse gehorcht der ersten Ordnung mit

$$k_1 t = 2.303 \log \frac{c_o}{c_t}$$

wobei c_o die Konzentration an Tosylat zur Zeit t = 0 und c_t die jeweilige Tosylat-Konzentration zur Zeit t bedeuten. Die Bestimmung der k_1-Werte erfolgte graphisch. Die Bedingungen der kinetischen Messung und die k_1-Werte sind in Tab.10 aufgeführt.

Tabelle 10

RG-Konstanten der Acetolyse von Cycloalkylmethyl-tosylaten bei 115.0 ± 0.05°

Tosylat	Molarität des Lsm. an Na-acetat	$10^5 k_1$ (sec^{-1})
Cyclohexylmethyl-	-	1.58
"	0.0903	2.12
Cyclooctylmethyl-	-	8.32
"	0.0903	10.5

Das Cyclooctylmethyl-tosylat reagiert in reinem Eisessig rund 5.3 mal schneller als das Cyclohexylmethyl-tosylat. Die Reaktionsgeschwindigkeit beider Tosylate wird durch Natriumacetat-Zusatz gesteigert, bei Cyclohexylmethyl-tosylat etwas stärker als beim Achtring-methyl-tosylat.

D. Die Produkte der Acetolyse von Cyclohexylmethyl- und Cyclooctylmethyl-tosylat

Die präparativen Acetolysen der beiden Tosylate wurden mit einer Reaktionsdauer von ungefähr 5 und 20 Halbwertszeiten (nach Daten der Tabelle 10 berechnet) bei 115.0° durchgeführt. Einem Teil der Ansätze war Natrium-acetat im Molverhältnis

3 : 1, bezogen auf eingesetztes Tosylat, analog den Kinetiken zugesetzt; die präparativen Acetolysen wurden jedoch in konzentrierterer Lösung ausgeführt als die kinetischen Untersuchungen.

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte gaschromatographisch nach der S.35 beschriebenen Methode. Selbstverständlich wurden auch die Reaktionsprodukte der Cyclooctylmethyl-tosylat-Acetolyse auf ihre Beständigkeit unter den Bedingungen der Gaschromatographie geprüft.

Für die präparative Acetolyse der Cyclohexylmethyl-tosylats finden sich die genauen Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der Produktanalyse in Tabelle 11.

Tabelle 11

Produkte der Acetolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats bei 115.0°
(Ausbeuten in Mol-%, bezogen auf umgesetztes Tosylat)

Solvolysen-Nr.	6	7	8	9
Moläquiv. Na-acetat	-	-	3.0	3.0
Reaktionsdauer				
in Stdn.	64.5	280	64.5	280
in Vielfachen der Halbwertszeit +)	5.3	23	7.1	31
Produkte:				
1-Methylcyclohexen	22.6	2.8	23.0	9.3
1-Methylcyclohexanol	3.7	0.6	1.1	0.8
2-Methylcyclohexanol	7.3	2.7	-	-
3-Methylcyclohexanol	11.0	3.4	-	-
Cyclohexyl-methanol	13.5	14.4	48.6	48.4
Summe:	58.1	23.9	72.7	58.5

+) berechnet aus kinetischen Daten der Tab. 10

Cycloheptanol als Produkt einer Ringerweiterung war nicht fassbar; der Anteil an gebildetem Cyclohepten lag unter 1%.

Bezüglich der Solvolysenprodukte des Cyclooctylmethyl-tosy-

lats lagen bereits orientierende Formolyse-Versuche G.SEIDLs (Lit.7) vor. Er konnte neben nichtumgelagertem Cyclooctylmethanol 1-Methylcycloocten sowie Cyclononen und Cyclononanol nach Verseifen des Reaktionsgemisches identifizieren. 1-Methylcyclooctanol wurde nicht gefasst, da es unter den Versuchsbedingungen dehydratisiert. Die quantitativen Ergebnisse der IR-Analyse sind in Tab.12 aufgeführt. Sie dürften jedoch einen grösseren Fehler enthalten, da die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der quantitativen Analyse von Vielstoffgemischen mittels IR-Spektroskopie mit der Zahl der Komponenten stark abnimmt.

Tabelle 12

Produkte der Formolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats (Lit.7)
Dauer 30 Stdn. Temp. 70° (Zahlenangaben in Mol-%)

Moläquiv. Na-acetat	Cyclooctyl-methanol	1-Methyl-cycloocten	Ringer-weitrg.
1	34	37	11
5	40	39	11

Die qualitativen Ergebnisse G.SEIDLs konnten für die Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats bestätigt werden. Die quantitativen Resultate der Acetolyse sowie die Versuchsbedingungen sind aus Tab.13 ersichtlich.

Die präparativen Acetolysen des Cyclohexyl- und Cyclooctylmethyl-tosylats wurden durch Prüfung der Stabilität der Reaktionsprodukte unter den Acetolysebedingungen ergänzt.

In der Cyclohexyl-Reihe wurden 1-Methylcyclohexen, 1-Methyl-cyclohexanol und Cyclohexyl-methanol 64.5 Stdn. in Eisessig bei 115.0° thermostatisiert. Die Aufarbeitung und Analyse der Reaktionsgemische erfolgte nach dem Standardverfahren der Tosylat-Sovolyse (Tab,14).

Tab.15 enthält die entsprechenden Daten für Cyclooctylmethanol und 1-Methylcycloocten.

Tabelle 13

Produkte der Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats bei 115.0°
(Ausbeuten in Mol-%, bezogen auf umgesetztes Tosylat)

Solvolysen-Nr.	10	11	12	13
Moläquiv. Na-acetat	-	-	3.0	3.0
Reaktionsdauer				
in Stdn.	12.3	49.5	12.3	49.5
in Vielfachen der Halbwertszeit +)	5.4	21	6.8	27
Produkte:				
1-Methylcycloocten	49.6	20.4	59.3	39.0
Cyclooctyl-methanol	3.3	3.3	12.1	12.4
Cyclononanol ++)	1.5	-	4.0	-
Cyclononen ++)	5.7	1.7	4.5	3.1
Summe:	60.1	25.4	79.9	54.5

+) berechnet aus kinetischen Daten der Tab. 10

++) Die Ausbeuten an Cyclononanol und Cyclononen sind nur näherungsweise bestimmbar, da die Vergleichssubstanzen zur Aufnahme der Eichspektren nicht gaschromatographisch rein waren.

Tabelle 14

Produkte der Behandlung von 1-Methylcyclohexen, 1-Methylcyclohexanol und Cyclohexyl-methanol mit Eisessig
Dauer 64.5 Stdn. Temp. 115.0° (Ausbeuten in Mol-%)

Solvolysen-Nr.	14	15	16
Eingesetzte Substanz	1-Methyl-cyclohexen	1-Methyl-cyclohexanol	Cyclohexyl-methanol
Moläquiv. p-Toluol-sulfonsäure	-	-	1.14
Produkte:			
1-Methylcyclohexen	66.0	47.3	<1
1-Methylcyclohexanol	5.7	6.9	-
2-Methylcyclohexanol	1.1	0.4	-

Tabelle 14 (Forts.)

3-Methylcyclohexanol	1.0	-	-
Cyclohexyl-methanol	-	-	96.8

Tabelle 15

Produkte der Behandlung von 1-Methylcycloocten und Cyclooctyl-methanol mit Eisessig

Dauer 16 Stdn. Temp. 115.0° (Zahlenangaben in Mol-%)

Solvolysen-Nr.	17	18
Eingesetzte Substanz	1-Methyl-cycloocten	Cyclooctyl-methanol
Moläquiv. p-Toluol-sulfonsäure	-	1.0
Produkte:		
1-Methylcycloocten	73.8	2.1
Cyclooctyl-methanol	<0.7	96.1
Cyclononanol	-	-
Cyclononen	-	-

E. Diskussion der Ergebnisse

Wie ein Blick auf Tab.11 lehrt, sind bei der Acetolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats die Gesamtausbeuten an identifizierbaren Produkten, verglichen mit den Formolysen der Tab.9, trotz der erhöhten Reaktionstemperatur und der längeren Reaktionszeiten etwas höher. Offensichtlich ist die Olefinpolymerisation in Eisessig langsamer als im acideren Solvens Ameisensäure. Der geringeren Acidität der Essigsäure entsprechend ist auch die Tendenz zur Isomerisierung weniger ausgeprägt. Der Anteil des 3-Methyl-cyclohexanols bzw. seines Esters ist kleiner; bei Gegenwart von Acetat treten selbst nach 280 Stdn. 2- und 3-Methyl-cyclohexanol nicht mehr auf.

Man darf jedoch nicht übersehen, dass auch die höhere Reaktionstemperatur z.T. für die geringere Isomerisierung verantwortlich sein kann - die Eliminierung zum Olefin ist mit steigender Temperatur begünstigt. Dies geht aus dem Verhalten von 1-Methyl-cyclohexanol unter den Reaktionsbedingungen hervor (Tab.14): Neben knapp 7% unverändertem Ausgangsmaterial wird 1-Methylcyclohexen als Hauptprodukt erhalten; das Ausmass der Isomerisierung ist unbedeutend. Unter den Bedingungen der Formolyse (Lit.11) trat der Olefinanteil gar hinter dem der Alkohole zurück.

Die Ausbeute an nichtumgelagertem Alkohol bzw. dessen Ester steigt im Vergleich zu den Formolysen von 6 auf rund 14% bei der Acetolyse ohne Acetatzusatz. Man darf diese Erhöhung dem etwas stärker nucleophilen Charakter der Essigsäure zuschreiben, der ein verstärktes Beschreiten des Reaktionsweges A (S.34) erwarten lässt. Die Ausbeuten an Carbinol als Ester sind bei kurzer und langer Reaktionszeit innerhalb des Versuchsfehlers gleich.

Auch bei der Acetolyse ist eine zusätzliche Bildung von Cyclohexyl-methanol aus den Abkömmlingen des tert. Carbonium-Ions auszuschliessen, wie das Fehlen des Carbinols nach Behandlung von 1-Methylcyclohexen mit Eisessig zeigt. Cyclohexyl-methanol selbst ist unter den Reaktionsbedingungen stabil (Tab.14).

Die erheblich höheren, von der Reaktionszeit unabhängigen Ausbeuten an Cyclohexyl-methanol bei den Acetolysen mit Basenzusatz führen wir auf eine konkurrierende S_N2-Reaktion des Tosylats mit dem Acetat-Ion zurück.

Die Produktanalyse lässt keinen Zweifel daran, dass wie bei der Formolyse auch bei der Acetolyse des Cyclohexylmethyltosylats zwei getrennte Reaktionswege eingeschlagen werden.

Bei der präparativen Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats werden keine isomeren Methyl-cyclooctanole bzw. deren Ester als Produkte gefasst. So dehydratisiert das 1-Methyl-cyclooctanol schon beim Versuch seiner Darstellung quantitativ zu 1-Methylcycloocten (s.exp.Teil). Die Ursache dafür ist wohl

in der bevorzugten Ausbildung von sp^2-Zentren in diesen Verbindungen des mittleren Ringgebiets zu suchen.

Der Anteil an Cyclooctyl-methanol ist mit 3.3% bei der Acetolyse ohne Basenzusatz wesentlich geringer als bei der entsprechenden Acetolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats (dort 14%). Er bleibt auch über längere Reaktionszeiten konstant, wie es die Stabilität des Cyclooctyl-methanols unter den Reaktionsbedingungen erwarten lässt (Tab.15). Auch eine zusätzliche Bildung des Carbinols aus dem Olefin ist nahezu auszuschliessen. Die Angabe von $<0.7\%$ Cyclooctyl-methanol bei der Behandlung von 1-Methylcycloocten mit Eisessig ist wahrscheinlich durch den Untergrund des hochverstärkten Gaschromatogramms vorgetäuscht.

Da ein säurekatalysiertes Gleichgewicht zwischen 1-Methylcycloocten und Methylen-cyclooctan existiert (Lit.28), bedeutet das Fehlen von Cyclooctyl-methanol im Produkt nach Behandlung des endo-Olefins mit Eisessig - unter den gleichen Vorbehalten wie im Falle des 1-Methylcyclohexens -, dass ein bei der Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats eventuell gebildetes H-verbrücktes Ion sich nur zum tert. Carbonium-Ion hin öffnet. Falls ein solches Ion auftritt, macht die ausschliessliche Bildung des tert. Carbonium-Ions seinen Nachweis prinzipiell unmöglich.

Die zusätzliche Bildung von Cyclooctyl-methanol bzw. dessen Ester bei den Acetolysen mit Acetatzusatz führen wir wieder auf eine konkurrierende S_N2-Reaktion zurück. Ihr Ausmass ist im Vergleich zur Acetolyse der Sechsring-Verbindung geringer. Die Ausbeute an Carbinol ist auch hier innerhalb des Versuchsfehlers unabhängig von der Reaktionsdauer. Auch beim Cyclooctylmethyl-tosylat spricht somit nichts gegen das Auftreten von zwei Simultanreaktionen.

Eine Komplikation bietet allerdings die Bildung von ringerweiterten Reaktionsprodukten. Dass diese nur bei der Tosylat-Acetolyse, nicht aber aus 1-Methylcycloocten (Tab.15) entstehen, legt die Annahme eines dritten unabhängigen Reaktionsweges der Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats nahe. Die Ausbeuten an Neunring-Produkten gehen wie die an 1-Methylcyclooc-

ten mit der Länge der Reaktionszeit zurück.

Die kinetischen Ergebnisse der Tab.10 zeigen bei der Acetolyse ohne Basenzusatz eine Erhöhung der RG beim Übergang vom Cyclohexyl- zum Cyclooctyl-methyltosylat um den Faktor 5.3 und entsprechen damit qualitativ den Befunden bei der Formolyse (Tab.3). Als Ursache für die Reaktivitätssteigerung im mittleren Ringgebiet können wieder ein stärkerer Ortho-Effekt der solvatisierten Tosylatgruppe im mittleren Ringgebiet oder eine günstigere CH-Hilfestellung diskutiert werden. Im Rahmen der oben besprochenen Parallelreaktionen sollte sich ein grösserer Ortho-Effekt durch eine gesteigerte Ausbeute an Abkömmlingen des primären Carbonium-Ions, eine begünstigte CH-Hilfeleistung dagegen in einem höheren Anteil an Abkömmlingen des tert. Carbonium-Ions bemerkbar machen.

Aus Produktanalysen (Tab.11 und Tab.13) und Brutto-RG-Konstanten lassen sich die RG-Konstanten der Simultanreaktionen berechnen. Als Verhältnis der Abkömmlinge des primären und tertiären Carbonium-Ions betrachtet man zweckmässig das Verhältnis von isoliertem Cycloalkyl-methanol zur Differenz von theoretischer Ausbeute und isoliertem Carbinol.

Den folgenden Berechnungen liegen die Mittelwerte der Ausbeuten an nichtumgelagertem Alkohol zugrunde. Die RG-Konstante der Gesamtreaktion sei k_o, die der Reaktion zum primären Carbonium-Ion k_A, k_B die der Reaktion zum tert. Carbonium-Ion.

Wir erhalten so für die Acetolyse des Cyclohexylmethyltosylats:

$$\frac{k_{A6}}{k_{B6}} = \frac{14.0}{86.0}$$

$$k_{A6} + k_{B6} = k_{o6} = 1.58 \cdot 10^{-5}\ (sec^{-1})$$

daraus folgt:

$$k_{A6} = 0.22 \cdot 10^{-5}\ (sec^{-1})$$

$$k_{B6} = 1.4 \cdot 10^{-5}\ (sec^{-1})$$

Bei der Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats sei die Ringerweiterungsreaktion als unabhängig angenommen; ihre RG-Konstante sei k_C. Die Ausbeute an ringerweiterten Produkten ist nicht exakt bestimmbar, da auch sie mit steigender Reaktionszeit zurückgeht (Tab.13); sie wird auf 13% geschätzt.

$$\frac{k_{A8}}{k_{B8}} = \frac{3.3}{83.7} \qquad \frac{k_{C8}}{k_{B8}} = \frac{13}{83.7}$$

$$k_{A8} + k_{B8} + k_{C8} = k_{o8} = 8.32 \cdot 10^{-5}\ (sec^{-1})$$

daraus ergibt sich:

$$k_{A8} = 0.27 \cdot 10^{-5}\ (sec^{-1})$$

$$k_{B8} = 7.0 \cdot 10^{-5}\ (sec^{-1})$$

$$k_{C8} = 1.1 \cdot 10^{-5}\ (sec^{-1})$$

Durch Division erhält man:

$$\frac{k_{A8}}{k_{A6}} = 1.23 \qquad \frac{k_{B8}}{k_{B6}} = 5.00$$

Wie die Berechnungen zeigen, geht die erhöhte RG der Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats vornehmlich auf eine schnellere Bildung des tert. Carbonium-Ions zurück. Dies entspricht einer begünstigten H-Participation im Falle des Achtrings und bestätigt somit die eingangs gemachte Annahme einer bevorzugten Nachbargruppenhilfe des Wasserstoffs im mittleren Ringgebiet.

Dagegen wird die Reaktion zum primären Carbonium-Ion kaum beschleunigt; der Ortho-Effekt der Tosylatgruppe kann also nicht gross sein.

Auch die zusätzliche Ringerweiterung wirkt sich in einer Beschleunigung der Gesamtreaktion aus. Die Erhöhung der RG der

Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats wäre daher für sich allein nur bedingt als Kriterium für eine H-Beteiligung zu werten und erhält erst in Verbindung mit den Ergebnissen der Produktanalyse ihre volle Aussagekraft.

Die höhere RG der Acetolysen mit Acetatzusatz kann man auf die oben erwähnte zusätzliche S_N2-Reaktion und einen positiven Salzeffekt zurückführen. Die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich also aus einem S_N1- und einem S_N2-Anteil (RG-Konstante k_1 bzw. k_2) zusammen:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x + k_2 x[\text{Acetat}]$$

wobei x die Tosylat-Konzentration und [Acetat] die an Natriumacetat bedeuten.

Dass die bis zu einem Reaktionsumsatz von 75-85% gemessenen Acetolysen mit Basenzusatz (RG-Konstante k_m) innerhalb des Titrationsfehlers der ersten Ordnung folgen, braucht das Auftreten einer bimolekularen Simultanreaktion nicht auszuschliessen. Wie die Berechnung von Modellkinetiken unter der Voraussetzung, dass $k_2 < 2k_1$ ist, zeigt, macht sich der Einfluss der S_N2-Reaktion neben einer generellen Erhöhung der RG unter Berücksichtigung der Messfehler der kinetischen Untersuchung erst oberhalb 90% Umsatz als Abweichung von der Linearität im $k_m t/t$-Diagramm bei Auftragung nach der ersten Reaktionsordnung bemerkbar.

Die absolute RG-Erhöhung der Acetolysen mit Base gegenüber der in reinem Eisessig (RG-Konstante k_o) ist bei Cyclooctylmethyl-tosylat mit $2.2 \cdot 10^{-5}(sec^{-1})$ beträchtlich grösser als bei Cyclohexylmethyl-tosylat mit $0.5 \cdot 10^{-5}(sec^{-1})$ (Tab.10). Da nicht anzunehmen ist, dass die S_N2-Reaktion beim Achtring-methyl-tosylat bedeutend rascher verläuft als beim Sechsring-methyl-tosylat, deutet dies auf einen positiven Salzeffekt der Reaktion, der die RG der monomolekularen Ionisationsreaktion des Tosylats um den Faktor s erhöht: $k_1 = k_o s$. Da k_o(Achtring) $> k_o$(Sechsring) ist, führt dies - vergleichbare Salzeffekte bei beiden Tosylaten vorausgesetzt - zu einer absolut stärkeren RG-Erhöhung im Falle des Cyclooctylmethyl-tosylats.

Nimmt man weiter an, dass die k_2-Werte für beide Tosylate ungefähr gleich sind, so findet ferner die relativ stärkere RG-Erhöhung k_m/k_o für das Sechsring-methyl-tosylat (1.34) im Vergleich zum Achtring (1.26) eine Erklärung: Der Einfluss von k_2 auf die Brutto-RG-Konstante k_m ist beim Sechsring grösser, da das Verhältnis $k_o(\text{Sechsring})/k_2(\text{Sechsring}) < k_o(\text{Achtring})/k_2(\text{Achtring})$ ist.

Über diese qualitativen Betrachtungen hinausgehende quantitative Berechnungen unter Einbeziehung der Produktanalyse sind jedoch wenig sinnvoll, da Kinetik und Produktbildung bei verschiedenen absoluten Konzentrationen untersucht wurden; eine genauere Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit des Salzeffektes wäre vonnöten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche angeführten Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

I. DIE NATRIUMBORHYDRID-REDUKTION VON 1.2-BENZO-CYCLENONEN UND CYCLOALKYL-METHYLKETONEN

A. Die Darstellung der zur Reduktion verwendeten Ketone

Die Ketone wurden, soweit nicht anders vermerkt, nach einer Standardmethode über die Semicarbazone gereinigt:

In Anlehnung an eine Vorschrift von SHRINER-FUSON (Lit.30) wurde 1 g des wasserunlöslichen Ketons in 5 ccm 96-proz. Äthanol gelöst und mit Wasser bis zum Auftreten einer leichten Trübung versetzt, die auf Zugabe einiger Tropfen Alkohol wieder verschwindet. Dazu gab man eine filtrierte Lösung von 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat im gleichen Volumen obigen Äthanol-Wassergemisches und erhitzte die Reaktionslösung 2-4 Stdn. unter Rückfluss. Das beim Abkühlen (evtl. nach Zugabe von etwas Wasser) ausfallende kristalline Semicarbazon wurde abgesaugt und mehrmals umgelöst.

Das reine Semicarbazon erwärmte man analog einer Vorschrift von L.RUZICKA (Lit. 31) mit der 3-fachen Gewichtsmenge kristalliner Oxalsäure und der 5-fachen Menge Wasser bis zur völligen Verflüssigung des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad. Das abgeschiedene ölige Keton wurde entweder mit Wasserdampf abgeblasen oder direkt in Äther aufgenommen und schliesslich unter vermindertem Druck destilliert.

1. 1.2-Benzo-cyclenone-(3)

Indanon-1

Das käufliche Keton wurde in das Semicarbazon übergeführt - farblose Blättchen aus Dimethylformamid vom Schmp.: 232 - 233° (Bräunung ab 218°) unter leichter Zersetzung (Lit.21:

Schmp.: 233°).

Die Standardzersetzung mit Oxalsäure führte nach Wasserdampfdestillation zum reinen Indanon-1 als einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.$_{11}$ 114.5-115°, die alsbald kristallin erstarrte; Schmp. 40.5-41.5° (Lit.30: Schmp. 41-42°).

Tetralon-1

Das nach der Vorschrift von W.TRUCE und C.OLSON (Lit.32) aus Benzol und γ-Butyro-lacton in Gegenwart von $AlCl_3$ in 55-proz. Ausbeute erhaltene Keton wurde zum Semicarbazon umgesetzt, das nach mehrmaligem Umlösen aus Dimethylformamid bei raschem Erhitzen einen Zersetzungspunkt von 221.5-222° zeigte (Lit.32: Schmp. 214-216°). Das reine Keton erhielt man als blassgelbe Flüssigkeit vom Sdp.$_{10}$ 122.5-123.5° und n_D^{20} = 1.5687 (Lit.32,21: Sdp.$_{10}$ 120-124°; n_D^{20} = 1.5691).

1.2-Benzo-cycloheptenon-(3)

Die Darstellung erfolgte nach dem Verdünnungscyclisierungs-Verfahren durch intramolekulare Acylierung des δ-Phenylvaleriansäure-chlorids mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in 85-proz. Ausbeute (Lit.12). Der Siedepunkt des farblosen Ketons betrug 136-136.5°/10 Torr, der Brechungsindex n_D^{20} = 1.5641 (Lit.12,21: Sdp.$_{12}$ 138-139°; n_D^{20} = 1.5638).

Das Semicarbazon (farblose Blättchen aus Athanol) zersetzte sich bei 216° (Lit.33: Schmp. 216° [Zers.] bei raschem Erhitzen).

1.2-Benzo-cyclooctenon-(3)

Das Keton war in 78-proz. Ausbeute durch intramolekulare Acylierung des ε-Phenylcapronsäure-chlorids in Schwefelkohlenstoff unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen (Lit.12) erhältlich und wurde über das Semicarbazon gereinigt; Schmp. 174-175° (Lit.24: Schmp. 170-171°). Das blassgelbe Keton destillierte bei 148.5-149°/11 Torr und zeigte n_D^{20} = 1.5608 (Lit.24,21: Sdp.$_{12}$ 148 - 148.5°; n_D^{20} = 1.5618).

2. 1.2-Benzo-cyclenone-(4) und 1.2-Benzo-cyclooctenon-(5)

Tetralon-2

Das Keton, nach Lit.34 aus ß-Naphthyl-äthyl-äther durch Reduktion mit Natrium in Äthanol und Hydrolyse des erhaltenen Enoläthers mit Salzsäure bequem zugänglich, wurde über das Semicarbazon - farblose Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 186.5-187° (Lit.35: Schmp. 190-191°) - gereinigt. Das farblose flüssige Keton vom $Sdp._{10}$ 127.5° und n_D^{20} = 1.5596 (Lit.34,35: $Sdp._{10}$ 130°; n_D^{20} = 1.5594) färbt sich an der Luft rasch gelb und wurde unter Stickstoff aufbewahrt. Auch die Bisulfit-Additionsverbindung ist als Lagerform geeignet.

1.2-Benzo-cycloheptenon-(4)

Nach E.RAUENBUSCH (Lit.13) aus 1.2-Benzo-cycloheptenon-(3) bereitet, wurde das Keton durch mehrmalige fraktionierte Destillation über eine 1 m - Vigreux-Kolonne gereinigt. Die Hauptfraktion zeigte einen Siedepunkt von 139°/12 Torr und n_D^{20} = 1.5616 (Lit.36: n_D^{20} = 1.5570). Das farblose Keton verfärbt sich an der Luft und wurde deshalb unter Stickstoff aufbewahrt.

1.2-Benzo-cyclooctenon-(4)

Das Keton war durch Oxydation von 1.2-Benzo-cyclooctenol-(4) mit Chrom(VI)-oxyd in Pyridin (analog Lit.14) in 83 % d.Th. zugänglich. Die Reinigung erfolgte über das Semicarbazon - farblose Nadeln aus verdünntem Äthanol vom Schmp. 177-178° (Lit.37: Schmp. 175.5-178°). Das farblose 8ß-Keton vom Brechungsindex n_D^{20} = 1.5542 siedete bei 146-146.5°/10 Torr (Lit.37: $Sdp._{0.2}$ 105-108°; n_D^{25} = 1.5522).

1.2-Benzo-cyclooctenon-(5)

Die Reinigung des nach E.M.FRY und L.F.FIESER (Lit.15) aus 2.3-Hydroxy-naphthoesäure zugänglichen Ketons erfolgte über das Semicarbazon - farblose dünne Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 172-173° (unter leichter Zersetzung). Da das Keton in den meisten organischen Lösungsmitteln zu leicht löslich ist, wurde es nach Wasserdampfdestillation aus Wasser umkristallisiert; farbl. Nadeln vom Schmp. 50.5-51.5° (Lit.15: 48.5-50.5°).

3. Cycloalkyl-methylketone

Cyclopentyl-methylketon

Eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Cyclopentanol im 1.5-fachen Volumen konzentrierter Salzsäure erhitzte man analog der Vorschrift von H.A.MAYES und E.E.Turner (Lit.38) zwei Stdn. unter Rückfluss. Die Reaktion wurde zweimal unterbrochen, um erneut Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einzuleiten. Nach üblicher Aufarbeitung betrug die Ausbeute an Cyclopentyl-chlorid vom Sdp. 112-114.5° 58% d.Th.

In Anlehnung an eine Vorschrift von H.GILMAN und W.E.CATLIN (Lit.44) wurden 0.33 Mol des Chlorids mit 110 Mol-% Magnesiumspänen in 220 ccm abs. Äther in die Grignard-Verbindung übergeführt; nach Beendigung der Reaktion erhitzte man 45 Min. nach.

Die ätherische Lösung des Cyclopentyl-magnesiumchlorids wurde nun nach M.S.NEWMAN und W.T.BOOTH (Lit.16) bei -76° unter starkem Rühren innerhalb 1.25 Stdn. zu einer Lösung von 67 g (200 Mol-%, bezogen auf eingesetztes Chlorid) Acetanhydrid in 180 ccm abs. Äther getropft und weitere zwei Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Abweichend von der Vorschrift nach Lit.16 war die Grignardlösung beim Zutropfen nicht vorgekühlt. Nach üblicher Aufarbeitung des Reaktionsgemisches betrug die Rohausbeute an Keton 52% d.Th.; die Reinigung erfolgte über das Semicarbazon - farblose verfilzte Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 151-152° (Lit.39: Schmp. 144-145.5°). Das reine farblose Cyclopentyl-methylketon zeigte einen Siedepunkt von 152-153°/716 Torr und den Brechungsindex n_D^{25} = 1.4410 (Lit.40: n_D^{25} = 1.4411).

Cyclohexyl-methylketon

Die Darstellung von Cyclohexyl-chlorid erfolgte analog der von Cyclopentyl-chlorid in 68% d.Th., der Siedepunkt der farblosen Flüssigkeit lag bei 139.5-142.5°.

Das analog Cyclopentyl-methylketon aus Cyclohexyl-magnesiumchlorid und Acetanhydrid erhältliche Cyclohexyl-methylketon fiel in 43-proz. Rohausbeute an und wurde über das Semi-

carbazon gereinigt; der Schmelzpunkt der farblosen Nadeln (aus Äthanol) betrug 175-175.5° (Lit.30: Schmp. 177°). Das reine Keton vom $Sdp._{10}$ 65-65.5° zeigte einen Brechungsindex von n_D^{20} = 1.4512 (Lit.49: $Sdp._{12}$ 67°; n_D^{20} = 1.4514).

Cycloheptyl-methylketon

Cycloheptyl-chlorid wurde analog Cyclopentyl-chlorid in 62% d.Th. mit $Sdp._{14}$ 61.5-63° dargestellt.

Überführung in die Grignardverbindung und Umsetzen mit Acetanhydrid bei -76° - wie für Cyclopentyl-methylketon beschrieben - lieferte in 47% d.Th. das rohe Keton, das über das Semicarbazon - feine farblose Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 175.5-176° (Lit.41: Schmp. 175-176°) - rein erhalten wurde: farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{11}$ 83.5-84° und n_D^{20} = 1.4622 (Lit.41: $Sdp._{16}$ 86-87°; n_D^{20} = 1.4622).

Cyclooctyl-methylketon

In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen 500ccm-Dreihalskolben wurde zu 175 ccm einer ca. 1.1 m Lithium-aluminium-hydrid-Suspension (0.19 Mol) eine Lösung von 80 g (0.63 Mol) Cyclooctanon in 150 ccm abs. Äther langsam unter Rühren zugetropft, sodass das Reaktionsgemisch immer leicht am Sieden blieb. Nach Beendigung der Reaktion erhitzte man 15 Min. nach, destillierte die Hauptmenge an Äther ab und hydrolysierte vorsichtig den Rückstand unter Kühlen im Eisbad zuerst mit feuchtem Äther und dann mit 30-proz. Schwefelsäure. Die organische Schicht wurde abgetrennt und die wässrige mehrfach mit Äther extrahiert. Nach Neutralwaschen der vereinigten ätherischen Phasen wurde das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende rohe Cyclooctanol wegen der Gefahr der Eliminierung ohne Destillation durch Kochen mit Salzsäure - analog Cyclopentanol - zu Cyclooctyl-chlorid umgesetzt. Die Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne ergab einen grösseren Vorlauf an Cycloocten ($Sdp._{10}$ 37-40°; Ausbeute 35% d.Th.). Das Cyclooctyl-chlorid ging bei 77-80.5°/10 Torr in 58% d.Th. (bez. auf eingesetztes Cyclooctanon) über.

Cyclooctyl-methylketon wurde analog Cyclopentyl-methyl-

keton aus Acetanhydrid und Cyclooctyl-magnesiumchlorid bei -76° in 45-proz. Rohausbeute dargestellt. Die Reinigung des Ketons erfolgte über das Semicarbazon; mehrmaliges Umlösen aus Äthanol ergab einen Schmelzpunkt der farblosen feinen Nadeln von 192.5-193°.

3.878 mg Subst., 8.862 mg CO_2, 3.480 mg H_2O

3.781 mg Subst., 0.666 ccm N_2 bei 20° u. 723 Torr

$C_{11}H_{21}N_3O$ (211.3)	Ber.	C	62.52	H	10.02	N	19.89
	Gef.	C	62.36	H	10.04	N	19.52

Das aus dem Semicarbazon wie üblich freigesetzte reine Cyclooctyl-methylketon zeigte Sdp.$_{10}$ 101° und n_D^{20} = 1.4720.

Cyclodecyl-methylketon

Das als Ausgangsmaterial benötigte Cyclodecanon wurde nach einer etwas modifizierten Vorschrift von V.PRELOG und Mitarbeitern (Lit.42) bereitet:

In einen 4l-Dreihalskolben mit NS 40-Mittelschliff führte man einen Vibromischer ein; der zweite Tubus trug einen Cyclisieraufsatz, bestehend aus Rückflusskühler, geradem Vorstoss und Präzisionstropftrichter, während der dritte zum Einbringen des Natriums diente. Nach Beschicken mit 2 l wasser- und thiophenfreiem Xylol und 100 g entkrustetem Natrium wurde die Apparatur gründlich mit reinem Stickstoff gespült und während der Reaktion weiter unter Stickstoff im Nebenschluss gehalten. Mittels einer elektrischen Heizhaube erhitzte man das Reaktionsgemisch zum Sieden, dispergierte das geschmolzene Natrium 1/2 Std. lang mit dem Mischer und tropfte innerhalb von 8 Stdn. eine Lösung von 230 g Sebacinsäure-dimethylester in 160 g Xylol zu. Nach weiterem einstündigen Sieden wurde das überschüssige Natrium in der abgekühlten Lösung mit Methanol zerstört und das Reaktionsgemisch zuerst mit wenig Wasser und dann mit 25-proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Xylols über eine 40cm-Vigreux-Kolonne bei ca.

80 Torr gingen 83.3 g Cyclodecanol-(1)-on-(2) (49% d.Th.) bei 80-90°/0.3 Torr als gelbes fast völlig erstarrendes Öl über.

Das Cyclodecanolon wurde in der 2.5-fachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und nach Zugabe der 2.5-fachen Gewichtsmenge reinster Zinkwolle unter ständigem Erhitzen auf dem Dampfbad tropfenweise mit der 7.5-fachen Gewichtsmenge r e i n e r konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten verdünnte man das Reaktionsgemisch mit Wasser und extrahierte es mehrfach mit Äther. Die organische Phase wurde neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand über eine Kolonne fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ($Sdp._{10}$ 68-98°), der vornehmlich aus Cyclodecan bestand, ging das Cyclodecanon bei 98-103°/10 Torr in einer Ausbeute von 72% d.Th. über; die Hauptfraktion vom $Sdp._{10}$ 101° erstarrte bei Raumtemperatur.

Die Reduktion des Cyclodecanons mit Lithiumaluminium-hydrid zu Cyclodecanol erfolgte wie bei Cyclooctanon beschrieben (s.S.53). Der rohe Alkohol wurde, wie für Cyclopentanol angegeben, zu Cyclodecyl-chlorid umgesetzt. Bei der Destillation über eine Kolonne war jedoch eine starke Eliminierung nicht zu vermeiden. Es wurden 73% d.Th. Cyclodecen ($Sdp._{0.35}$ 35-45°) und 24% d.Th. Cyclodecyl-chlorid ($Sdp._{0.35}$ 70-81°; Hauptmenge bei 77-78°/0.35 Torr) erhalten.

Die Darstellung des Cyclodecyl-methylketons aus Cyclodecylmagnesiumchlorid und Acetanhydrid bei -76° (analog der Darstellung von Cyclopentyl-methylketon) verlief sehr unbefriedigend. Das Rohprodukt wurde ohne Destillation direkt in das Semicarbazon übergeführt; die Ausbeute betrug nach dreimaligem Umlösen aus Äthanol 13% d.Th.. Die farblosen Blättchen des Semicarbazons schmolzen bei 176.5-177°; die Analysenwerte des Semicarbazons sind auf S.56 aufgeführt.

Die übliche Zersetzung des Semicarbazons lieferte reines Cyclodecyl-methylketon als blassgelbe Flüssigkeit vom $Sdp._{10}$ 128-129° und n_D^{20} = 1.4810.

Die Analyse des Cyclodecyl-methylketon-semicarbazons erbrachte die Werte:

3.612 mg Subst., 8.660 mg CO_2, 3.420 mg H_2O

3.998 mg Subst., 0.643 ccm N_2 bei 24° u. 716 Torr

$C_{13}H_{25}N_3O$ (239.4) Ber. C 65.22 H 10.53 N 17.55

Gef. C 65.43 H 10.59 N 17.41

Cyclopentadecyl-methylketon

Das Keton wurde auf dem S.20 angegebenen Reaktionsweg wie folgt erhalten:

In Anlehnung an die Darstellung von α-Tetralyl-aldehyd nach G.SEIDL (Lit.7) wurden von einer Lösung von 30 g Cyclopentadecanon und 27.6 g Chloressigsäure-äthylester (166 Mol-%) in 120 ccm absol. Benzol 80 ccm Benzol zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren abdestilliert und zum Rückstand unter Eiskühlung in Stickstoff-Atmosphäre eine Lösung von 8.7 g Kalium (166 Mol-%) in 275 ccm tert. Butanol unter kräftigem Rühren innerhalb 1.75 Stdn. zugetropft. Das Reaktionsgemisch rührte man eine Std. im Eisbad und zwei Stdn. bei Zimmertemperatur weiter. Es wurde darauf im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, in Wasser gegossen und mit Benzol aufgenommen. Von der neutral gewaschenen und getrockneten Phase destillierte man im Vakuum das Lösungsmittel ab und versetzte den Rückstand mit 100 ccm 20-proz. methanolischer Kalilauge zur Verseifung des entstandenen Glycidesters. Nach Stehen über Nacht lieferte das aufgearbeitete Reaktionsgemisch 35.0 g rohe Glycidsäure (Ausbeute 98% d.Th., auf verbrauchtes Exalton bezogen) und 1.7 g Neutralbestandteile (hauptsächlich nicht umgesetztes Cyclopentadecanon).

8.0 g der rohen Glycidsäure wurden in einem Claisenkolben mit einer Spatelspitze Kupferpulver versetzt und im Hochvakuum auf 140-145° Badtemperatur erhitzt. 2.9 g (43% d.Th.) an Cyclopentadecyl-formaldehyd destillierten als schwach gelbliches Öl ab: Sdp. $_{0.04}$ 132-135° (Badtemperatur). - Bei gelinderem Erhitzen mit anschliessender Destillation wurden schlechtere

Ausbeuten erreicht.

Eine Lösung von 4.0 g (16.8 mMol) des Aldehyds in 15 ccm abs. Äther wurden im Verlauf von 1/2 Std. unter Eiskühlung und Rühren zu einer Grignardlösung aus 2.6 g (18.4 mMol) Methyljodid und 0.5 g (20.6 mMol) Magnesiumspänen in 15 ccm abs. Äther getropft; nach Beendigung der Reaktion erhitzte man eine Std. nach. Die übliche Aufarbeitung erbrachte nach Destillation im Mikrokolben bei 129-131° (Badtemperatur)/0.005 Torr 3.46 g Cyclopentadecyl-methyl-carbinol (81% d.Th.) als schwach gelbliches Öl. Spuren von unumgesetzten Aldehyd entfernte man anschliessend über das Semicarbazon.

3.0 g (11.8 mMol) Cyclopentadecyl-methyl-carbinol wurden mit 7.6 g (37.3 mMol) Aluminium-isopropylat in 180 ccm thiophenfreiem abs. Benzol und 120 ccm (1.6 Mol) abs. Aceton zwölf Stdn. unter Rückfluss erhitzt und zwei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die übliche Aufarbeitung ergab 2.66 g (10.5 mMol = 89% d.Th.) an Cyclopentadecyl-methylketon als blassgelbe Flüssigkeit vom Sdp.$_{0.003}$ 109-110°.

Die Reinigung erfolgte über das Semicarbazon: farblose glänzende Blättchen aus Äthanol vom Schmp. 185-186°.

3.131 mg Subst., 8.060 mg CO_2, 3.190 mg H_2O

3.038 mg Subst., 0.386 ccm N_2 bei 24° u. 710 Torr

$C_{18}H_{35}N_3O$ (309.5) Ber. C 69.85 H 11.40 N 13.58

Gef. C 70.25 H 11.40 N 13.64

Das reine Keton ging als blassgelbe Flüssigkeit im Mikrokolben bei 124-126° (Badtemperatur)/0.03 Torr über; $n_D^{20.5}$ = 1.4800.

4. Vergleichssubstanzen

Acetophenon

Das Keton wurde durch fraktionierte Destillation über eine Füllkörperkolonne rein erhalten: Sdp.$_{10}$ 81.2°; n_D^{23} = 1.5329

(Lit.17: Sdp.$_{12}$ 82.7-82.8°; n_D^{20} = 1.5342).

2-Methylacetophenon

Die Reinigung des vorhandenen Ketons erfolgte über das Semicarbazon (farblose Blättchen aus Athanol vom Schmp. 202-203°): farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_{10}$ 87-87.5° und n_D^{20}=1.5313 (Lit.21: Sdp.$_{25}$ 107-108°; n_D^{20} = 1.5303).

Phenylaceton

Die vorhandene Substanz wurde über das Semicarbazon - feine farblose Nadeln und Blättchen aus Athanol vom Schmp. 188-189° unter leichter Zersetzung (Lit.50: Schmp. 188-189°) - gereinigt: blassgelbe Flüssigkeit vom Sdp.$_{10}$ 92-92.5° und n_D^{20} = 1.5152.

B. Die Kinetik der Ketonreduktion mit Natrium-borhydrid

1. Die Standardisierung der Versuchsbedingungen

H.C.BROWN (Lit.17) verfolgte die Ketonreduktion mit Natrium-borhydrid in Isopropanol an der Abnahme des Boranattiters.

Eine Möglichkeit hierzu bietet die Methode der jodometrischen Titration des Natriumboranats nach D.A.LYTTLE et al. (Lit.23): Eine alkalisch-wässrige Lösung des Hydrids wird mit einem Uberschuss Kaliumjodatlösung versetzt, nach Zugabe von Kaliumjodid angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. - Wie eigene Probetitrationen ergaben, liefert diese Methode gut reproduzierbare Werte.

Im Falle der Ketonreduktion verbietet sich jedoch bei der Bestimmung des Boranatgehaltes ein zeitweiliges Arbeiten im alkalischen Medium wegen der möglichen Jodoformreaktion mit dem Lösungsmittel und evtl. dem eingesetzten Keton. Nach H.C.BROWN wird deshalb für die Gehaltsbestimmung der Stammlösung und der einzelnen Messproben an Natrium-borhydrid ein aliquoter Teil der Lösung zu einem Überschuss n e u t r a l e r Kaliumjodatlösung gegeben und wie oben titriert.

Befriedigend reproduzierbare Titrationswerte nach dieser

Methode liessen sich von mir erst nach Verbesserungen erreichen, da offensichtlich ein Teil des Borhydrids mit Wasser im Neutralen abreagiert: Die vorgelegte Kaliumjodatlösung wurde mit einer geringen Menge Puffergemisch (Phosphatpuffer nach SÖRENSEN u. **CLARK** (Lit.43) vom p_H = 7) versetzt, um mögliche Störungen durch den Kohlensäuregehalt der Lösung auszuschliessen, und im Eisbad gekühlt, um eine Reaktion des Hydrids mit Wasser möglichst zu verhindern.

Isopropanol wurde wie folgt gereinigt: Käuflichen Alkohol erhitzte man zwölf Stdn. mit Magnesiumspänen (20 g/l), die durch Quecksilber(II)-chlorid aktiviert waren, unter Rückfluss. Nach Destillation wurde der Alkohol weitere acht Stdn. mit technischem Natrium-borhydrid (10 g/l) am Rückflusskühler gekocht. Fraktionieren über eine Füllkörperkolonne ergab abs. Isopropanol vom Sdp.$_{716}$ 80.9° und $n_D^{19.5}$ = 1.3778 (Lit.17: Sdp.$_{743}$ 81.6-81.7°; n_D^{20} = 1.3772).

Das verwendete Natrium-borhydrid war ein käufliches Produkt (Merck). Die Stammlösungen wurden durch Aufschlämmen des Boranats in abs. Isopropanol und anschliessende Filtration vom ungelösten Borhydrid bereitet; sie waren rund 0.01-0.06 m.

2. Die Ausführung der kinetischen Messung und Berechnung der RG-Konstanten

Die kinetischen Messungen wurden bei 25.0 ± 0.03° durchgeführt.

Die Methode von H.C.BROWN (Lit.17) wurde etwas modifiziert: Eine Standardlösung von Natrium-borhydrid in Isopropanol wurde bereitet, thermostatisiert und auf ihren Gehalt titriert; ein bekanntes Volumen (40-50 ccm) gab man in einem Langhalskolben mit Schliffstopfen in das Temperaturbad und fügte in einer dünnwandigen abgeschmolzenen Ampulle eine abgewogene Menge Keton hinzu. Nach Thermostatisierung wurde die Reaktion unter kräftigem Schütteln durch Zertrümmern der Ampulle mit einem Glasstab gestartet. Zu gegebenen Zeiten entnahm man mit einer 5ccm-Messpipette Proben, gab diese in eine eisgekühlte Vorlage von 25 ccm n/5-Kaliumjodatlösung, die 1 ccm Puffergemisch enthielt, schüttelte 30 Sek., versetzte mit 2 g Kaliumjodid und

säuerte das Gemisch mit 10 ccm 5 n-Schwefelsäure an. Nach dreiminutigem Stehen im Dunklen wurde das ausgeschiedene Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Pro Kinetik wurden sieben bis neun Proben gezogen, meist bis zu einem Umsatz von 60%.

Bei der Berechnung der Ausgangskonzentration an Keton und Borhydrid brachte man eine vereinfachte Volumenkorrektur an. Die Dichte des Ketons wurde gleich 1 gesetzt und eine ideale Mischbarkeit des Ketons mit der Boranatstammlösung angenommen. Der mit dieser Annahme verbundene Fehler liegt innerhalb des Titrationsfehlers.

Die k_2-Werte wurden graphisch aus der Gleichung S.21 ermittelt durch Auftragen der Grösse

$$\frac{1}{a - 4b} \ln \frac{b\,(a - 4x)}{a\,(b - x)} \quad \text{gegen } t$$

Die Steigung der die Messpunkte verbindenden Geraden stellt die RG-Konstante dar. Abb.1 zeigt Beispiele für Kinetikkurven. Die Messpunkte einer kinetischen Messung streuten bis zu ± 4%. Bei den β-Ketonen und bei Phenylaceton ging die Gerade nicht durch den Ursprung des Diagramms.

Pro Keton wurden mehrere Messungen bei verschiedener Borhydrid- und Keton-Ausgangskonzentration durchgeführt (Tab.15). Die mittleren RG-Konstanten sind in Tab.4 und 5 aufgeführt. Die Reproduzierbarkeit der RG-Konstanten lag gewöhnlich bei ± 2%; bei den sehr reaktiven Ketonen traten Abweichungen vom Mittelwert bis zu ± 4% auf.

C. Die Bestimmung des Enolgehaltes einiger Ketone

Untersucht wurden Acetophenon, Phenylaceton, Tetralon-(1) und 1.2-Benzo-cycloheptenon-(4), deren Reindarstellung eingangs beschrieben wurde.

Die Methode zur Bestimmung des Enolanteils in diesen Ketonen lehnte sich an die von A.SKRAU (Lit.27) an:

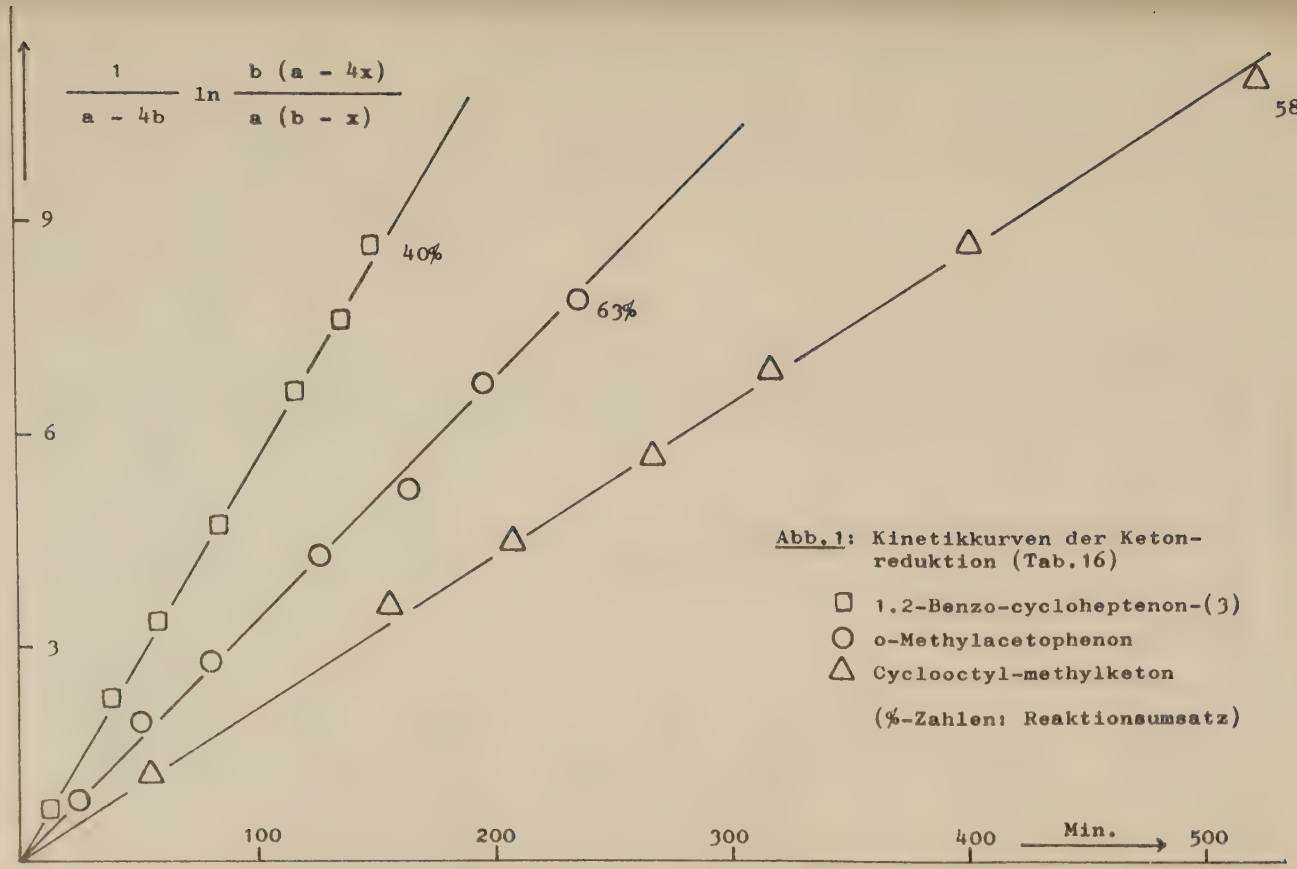


Abb. 1: Kinetikkurven der Ketonreduktion (Tab. 16)

□ 1.2-Benzo-cycloheptenon-(3)

○ o-Methylacetophenon

△ Cyclooctyl-methylketon

(%-Zahlen: Reaktionsumsatz)

Tabelle 16

Die Kinetik der Ketonreduktion mit Natrium-borhydrid in Isopropanol bei 25.00 ± 0.03°

Keton	Ausgangskonzentration in (Mol/l)·10^2		$k_2 10^4$ (1/Mol sec^{-1})
	Keton	$NaBH_4$	
Indanon-(1)	13.9	4.51	1.74
	10.5	3.50	1.71
	13.7	4.90	1.74
	17.3	4.88	1.78
Tetralon-(1)	17.5	5.54	0.821
	16.9	6.26	0.812
1.2-Benzo-cyclo-heptenon-(3)	8.94	1.31	9.40
	8.94	1.31	9.65 Abb.1
	8.94	1.31	9.43
1.2-Benzo-cyclo-octenon-(3)	11.7	1.59	4.87
	11.7	1.60	5.10
	10.4	1.70	5.05
Tetralon-(2)	4.56	2.49	68.0
	2.19	0.82	63.1
1.2-Benzo-cyclo-heptenon-(4)	6.45	2.38	274
	6.50	0.95	288
1.2-Benzo-cyclo-octenon-(4)	7.74	0.96	150
	6.88	1.07	
1.2-Benzo-cyclo-octenon-(5)	7.26	6.52	2.20
	7.57	6.52	2.29
	5.30	3.11	2.16
Acetophenon	8.02	1.17	14.0
	8.07	2.12	13.8
2-Methylacetophenon	10.9	2.60	5.65
	12.0	4.39	5.65 Abb.1

Tabelle 16 (Forts.)

Phenylaceton	3.58	1.35	65.8	
	3.90	1.01	67.5	
	4.25	2.52	64.4	
Cyclopentyl-	10.4	4.77	9.02	
methylketon	11.4	6.70	8.97	
Cyclohexyl-	8.15	1.67	8.35	
methylketon	12.1	1.07	8.40	
	8.15	1.65	8.35	
Cycloheptyl-	5.47	3.98	4.80	
methylketon	6.53	3.85	5.05	
Cyclooctyl-	8.01	1.96	3.75	
methylketon	4.74	2.42	3.66	Abb.1
	4.34	1.88	3.82	
Cyclodecyl-	4.55	6.43	1.75	
methylketon				
Cyclopentadecyl-	3.92	4.68	1.30	
methylketon	4.12	4.14	1.24	

Als Reagens diente methanolische Jodchloridlösung: 15.3 ccm Jodchlorid (Merck) wurden mit einfach destilliertem Methanol auf 50 ccm verdünnt; die Lösung war ca. 6 m.

Eine eingewogene Menge reinen Ketons (1-15 g) wurde in einem 150ccm-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen mit 0.05-1.5 g wasserfreiem Natrium-hydrogencarbonat (rd. 200 Mol-%, auf Enolgehalt bezogen) vermischt. Aus einer nach A.GERO gefertigten Mikropipette gab man eine bekannte Menge (ca. 0.25 ccm) methanolischer Jodchloridlösung unter raschem gründlichen Schütteln hinzu und versetzte das Reaktionsgemisch sofort mit 20 ccm einer 15-proz. Lösung von Natriumjodid in 75-proz. wässrigem Methanol. Das ausgeschiedene Jod wurde sogleich mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert. Von der Zu-

gabe des Jodchlorids bis zum Ende der Titration verstrichen maximal 45 Sek..

Die Mikropipette erlaubte die Zugabe von auf 1% reproduzierbaren Mengen an Jodchloridlösung; zur Kontrolle des insgesamt zugesetzten Jodchlorids wurde jedoch nach der Titration im Neutralen die Reaktion mit 50 ccm 5 n-Schwefelsäure angesäuert, mit Methanol homogenisiert und das aus der Rückreaktion des Jodketons entstehende Jod titriert.

Im Falle des Acetophenons und Phenylacetons schied sich die dem ursprünglichen Verbrauch an Jodchlorid entsprechende Menge Jod spontan und quantitativ aus. - Bei ß-Tetralon wurde nur ein Teil des verbrauchten Jodchlorids im Sauren als Jod zurückerhalten; die Jodausscheidung verlief zögernd, ein Endpunkt wurde erst nach zwei bis drei Minuten erreicht. Die Vermutung des Auftretens einer Nebenreaktion (Oxydation zu ß-Naphthol) liegt nahe; sie wird durch die Tatsache gestützt, dass die Reaktion dieses Ketons mit der Jodchloridlösung sehr heftig verlief. - 1.2-Benzo-cycloheptenon-(4) gab fast quantitativ im Sauren das verbrauchte Jodchlorid als Jod wieder frei; auch hier war die Rückreaktion erst nach zwei bis drei Minuten beendet.

Um mögliche Fehler durch das Auftreten von Nebenreaktionen, die einen zu hohen Enolanteil vortäuschen, auszuschliessen, wurde deshalb nur die Menge des im Sauren zurücktitrierten Jods zur Berechnung des Enolgehaltes der Ketone herangezogen. Sie geschah nach der Formel:

$$\% \text{ Enol} = \frac{V \cdot MG}{200\ E}$$

wobei V = im Sauren zurücktitriertes Jod (ausgedrückt in ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung),
MG = das Molekulargewicht des Ketons,
E = die Einwaage an Keton in g
bedeuten.

Die Mittelwerte der erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tab.8. Die Einzelmessungen wichen vom Mittelwert bei Aceto-

phenon und Phenylaceton bis zu ± 50%, bei den Ringketonen bis zu ± 10% ab.

Eine Extrapolation der Werte auf unverdünntes (100%) Keton (s.S.29) wurde nicht vorgenommen. Der Prozentgehalt an Keton im Reaktionsgemisch nach Zugabe der Jodchloridlösung betrug: für Acetophenon rd. 97%, Phenylaceton rd. 95%, Tetralon-(2) rd. 89% und 1.2-Benzo-cycloheptenon-(4) rd. 80%.

Ob das Keto-Enol-Gleichgewicht unter den Bedingungen der Ketonreduktion mobil ist, wissen wir nicht. Die Tatsache, dass weder beim Start noch im Verlauf der Reduktion der ß-Ketone eine Wasserstoffentwicklung beobachtet wurde, schliesst jedoch die S.30 erwogene Möglichkeit einer Acidwasserstoff-Reaktion der entsprechenden Enole mit dem Borhydrid nicht aus. Eine geringe Gasentwicklung mag sich in der verdünnten Lösung der Sichtbarkeit entziehen.

II. BEITRAGE ZUR SOLVOLYSE VON CYCLOHEXYLMETHYL- UND CYCLOOCTYLMETHYL-TOSYLAT

A. Die Darstellung der Tosylate

1. Cyclohexylmethyl-tosylat

Cyclohexyl-methanol wurde durch Grignardierung von Cyclohexyl-chlorid und Umsetzen mit Formaldehyd nach H.GILMAN und W.E.CATLIN (Lit.44) in 65% d.Th. dargestellt: ölige farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{10}$ 75.5-77°; n_D^{20} = 1.4621.

Cyclohexylmethyl-tosylat bereitete man aus dem Alkohol mit reinstem p-Toluol-sulfochlorid in Pyridin nach der Vorschrift von G.SEIDL (Lit.7) in einer Ausbeute von 79% d.Th.. Das Tosylat - farblose kräftige Nadeln aus tiefsiedendem Petroläther (40-60°) - schmolz bei 32-32.5° (Lit.7: Schmp. 31.5-32.5°).

2. Cyclooctylmethyl-tosylat

Wie S.53 beschrieben, wurde Cyclooctanon mit ätherischer Lithiumaluminium-hydrid-Suspension zu Cyclooctanol reduziert und der rohe Alkohol mit konzentrierter Salzsäure in Cyclooctyl-chlorid übergeführt. Analog der Vorschrift von S.V.PUNTAMBEKER und E.A.ZOELLNER (Lit.45) für die Darstellung von Pivalinsäure aus tert. Butylchlorid erhielt man aus dem rohen Chlorid durch Grignardierung und Carboxylierung Cyclooctancarbonsäure in 34% d.Th. (bez. auf eingesetztes Cyclooctanon): farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{10}$ 153-154°.

Diese Carbonsäure wurde mit Lithiumaluminium-hydrid wie üblich in 93% d.Th. zu Cyclooctyl-methanol reduziert: farblose schwerbewegliche Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 112-113° und n_D^{20} = 1.4834 (Lit.7: $Sdp._{15}$ 113-115°).

Cyclooctylmethyl-tosylat wurde analog Cyclohexylmethyltosylat aus dem Alkohol durch Umsetzen mit p-Toluol-sulfochlorid in Pyridin (Lit.7) bereitet. Die Reinigung erfolgte durch dreimalige Tieftemperatur-Kristallisation in Petroläther (40-60°); das in 80-proz. Ausbeute erhältliche Tosylat war bei Raumtemperatur ölig.

B. Darstellung von Vergleichssubstanzen

1. 1-Methylcyclohexanol

Der Alkohol wurde durch Umsetzen von Methyl-magnesiumjodid mit Cyclohexanon (Lit.46) in einer Ausbeute von 80% d.Th. erhalten: Schmp. 25-26° (Lit.46: Schmp. 24-25°).

2. 1-Methylcyclohexen

Das Olefin liess sich aus 1-Methylcyclohexanol durch Destillieren über Kalium-bisulfat und anschliessendes Rektifizieren über Natrium erhalten.

3. 1-Methylcycloocten

Die Darstellung erfolgte aus Cyclooctanon durch Umsetzen mit Methyl-magnesiumjodid (Lit.47). Bei der Destillation des primär entstandenen Methyl-cyclooctanols spaltete sich Wasser

ab; nochmalige Destillation über 85-proz. Phosphorsäure und Rektifikation über Natrium ergab gaschromatographisch reines Olefin in einer Ausbeute von 80% d.Th.: Sdp.$_{718}$ 162°; n_D^{20} = 1.4705 (Lit.47: n_D^{20} = 1.4710).

4. Cyclononanol und Cyclononen (roh)

Nach der Kurzvorschrift von E.MÜLLER et al. (Lit.48) wurden 12.5 g Cyclooctanon in 100 ccm Äther unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 210 ccm einer ätherischen Diazomethanlösung - aus 16 g Nitrosomethylharnstoff (180 Mol-%, auf eingesetztes Keton bezogen) bereitet - unter Zugabe von 0.8 ccm Borfluorid-ätherat bei 0° im Verlauf einer 3/4 Std. versetzt. Es trat eine beträchtliche Polymethylenbildung auf. Aus dem aufgearbeiteten Reaktionsgemisch wurden 7.5 g reines Cyclooctanon durch Destillation unverändert zurückerhalten. Der höher siedende Anteil (Sdp.$_{11}$ > 76.5°) von 3.5 g wurde zum Semicarbazon umgesetzt, dreimal aus Athanol umgelöst (Schmp. 182-186°) und zum Keton zurückgespalten. Das Gaschromatogramm (Allgemeines s.Kap.II E) des Gemisches (I) zeigte drei Banden vom ungefähren Flächenverhältnis 1:6:2 (mit steigender Retentionszeit), deren erste Cyclooctanon zugeordnet werden konnte. Bei den beiden anderen Produkten handelte es sich mit grösster Wahrscheinlichkeit um Cyclononanon und Cyclodecanon. Die Isolierung von gaschromatographisch reinem Cyclononanon gelang nicht.

Zur Bestimmung der Retentionszeit vom Cyclononanol und Cyclononen wurde deshalb das erhaltene Ketongemisch im Handversuch mit Natrium-borhydrid in Methanol reduziert. Die qualitative gaschromatographische Untersuchung (Chromatogramm II) zeigte das Auftreten der drei entsprechenden Cyclanole im ungefähr gleichen Verhältnis mit erwartungsgemäss längerer Retentionszeit. Eine Probe des Cyclanol-Gemisches wurde über Kalium-bisulfat destilliert. Das Gaschromatogramm des Reaktionsproduktes (III) wies drei Hauptbanden auf, deren erste cis-Cycloocten zugeordnet werden konnte. Die Cyclodecen entsprechende Bande war aufgespalten (vermutlich cis- und trans-Cyclodecen!). - Die Zusammenstellung der qualitativen Ergebnisse zeigt Tab.17.

Tabelle 17

Qualitative Auswertung der Gaschromatogramme bei der Darstellung von Cyclononanol und Cyclononen
(Carbowax 220° 2.5 atm. flow 1.7 Einheiten)

Substanz	Nr. des Chromatogramms	Retentionszeit (Min.) Produkt	Vergl.subst.
Cyclooctanon	I	15.6	15.5
Cyclononanon		22.4	-
Cyclodecanon		29.5	-
Cyclooctanol	II	21.2	-
Cyclononanol		34.0	-
Cyclodecanol		49.1	-
Cycloocten (cis)	III	2.5	2.4
Cyclononen		4.2	-
Cyclodecen		6.0	-
		6.3	-

Cis-3-Methyl-cyclohexanol, cis- und trans-2-Methyl-cyclohexanol und Cyclohepten wurden mir von Herrn E.A.REINSCH überlassen. Ihre Darstellung ist in Lit.11 beschrieben.

C. Die Messung der Acetolysegeschwindigkeit der Tosylate

Die kinetischen Messungen wurden bei 115.0 ± 0.05° in reinem Eisessig mit und ohne Zusatz von Natriumacetat ausgeführt.

1. Bereitung der Lösungsmittel und der Normallösungen

5 l Eisessig (Merck, 99-100%, "indifferent gegen Chromsäure") wurden über eine 1m-Füllkörperkolonne fraktioniert. Nach 250 ccm Vorlauf (innerhalb 24 Stdn.) ging das Destillat bei 116.8°/715 Torr konstant über und wurde als wasserfrei angesehen. - Dieser Eisessig diente für die kinetischen und präparativen Untersuchungen der Tosylat-Acetolysen.

Acetanhydrid wurde durch Fraktionieren über eine Füllkörperkolonne gereinigt.

Das Lösungsmittel für die kinetischen Untersuchungen mit Acetatzusatz bereitete man durch Eintragen von 2.38 g (22.4 mMol) wasserfreiem Natriumcarbonat und 2.30 g (22.5 mMol) Acetanhydrid in 500 ccm wasserfreien Eisessig und vierstündiges Erhitzen unter Rückfluss. Die Lösung war, wie die Titration zeigte, 0.0903 m an Natriumacetat.

Die Normallösungen (0.05 n) wurden durch Auflösen der entsprechenden Menge an wasserfreiem Natriumcarbonat bzw. von Perchlorsäure (69.5 Gew.-%) in reinem Eisessig unter Zusatz der berechneten Menge Acetanhydrid zur Bindung des Wassers hergestellt und jeweils vier Stdn. unter Rückfluss gekocht.

Die Perchlorsäurelösung stellte man gegen Kalium-biphthalat (Riedel-de Haën,"nach Clark und Lubs") als Urtiter ein.

Als Indikator diente eine 0.3-proz. Lösung von Bromphenolblau in Eisessig.

2. Die Ausführung der kinetischen Messung und Berechnung der RG-Konstanten

Der Fortschritt der Acetolysereaktion wurde durch Titration der freigesetzten p-Toluol-sulfonsäure mit Natriumacetat verfolgt. Die Methodik der kinetischen Untersuchung hielt sich dabei an die von S.WINSTEIN (Lit.29):

Eine 0.03 molare Lösung des Tosylats bei 25° wurde anteilig (ca. 7 ccm) in Ampullen eingeschmolzen und in einen Thermostaten gebracht. Nach vollständiger Thermostatisierung (ca. eine Std.) wurde die erste Ampulle entnommen, zum Löschen der Reaktion in Eiswasser gegeben (Zeitpunkt t_1) und anschliessend bei 25° geöffnet. Mit einer Messpipette entnahm man 5 ccm der Lösung und titrierte die freigesetzte p-Toluol-sulfonsäure (v_1 ccm 0.05 n-Natriumacetatlösung) mit Bromphenolblau als Indikator. Bei den Acetolysen mit Base wurde vor der Titration Perchlorsäurelösung im Überschuss zugesetzt, da der Indikatorumschlag vom Sauren her (farblos nach gelb) besser zu erkennen ist. Zu gegebenen Zeiten (t_n) wurden gleichermassen weitere

n Proben titriert (v_n). Den Endwert (v_∞) erhielt man bei den Acetolysen mit Acetatzusatz durch Titration nach mehr als zehn Halbwertszeiten der Reaktion; bei den Acetolysen in reinem Eisessig musste er aus der korr. Einwaage ermittelt werden, da bei langen Reaktionszeiten eine Bräunung des Reaktionsgemisches eintrat, die ein Erkennen des Indikators und damit die Titration unmöglich machte.

Pro Kinetik wurden zehn Messproben titriert, wenn möglich bis zu einem Umsatz von 75-85%. Jede Kinetik wurde doppelt ausgeführt.

Aus dem Vergleich der titrierten Endwerte mit den Einwaagen an Tosylat ergab sich die Reinheit des eingesetzten Cyclohexylmethyl-tosylats zu 99.8%, die des Cyclooctylmethyl-tosylats zu 99.1%.

Die Berechnung der RG-Konstanten nach der Gleichung S.38 erfolgte graphisch durch Auftragen der Werte

$$\ln \frac{c_o}{c_t} \quad \text{gegen} \quad t.$$

Dabei setzt man

$$\frac{c_o}{c_t} = \frac{v_\infty - v_1}{v_\infty - v_n} \quad \text{und} \quad t = t_n - t_1.$$

Die Steigung der die Messpunkte verbindenden Geraden stellt die RG-Konstante dar. Abb.2 zeigt ein Beispiel.

In Tab.18 sind die Messwerte der einzelnen Kinetiken zusammengestellt, die mit einem Fehler von ungefähr $\pm$ 1% behaftet sind. Die k_1-Werte der Tab.10 entsprechen den Mittelwerten der RG-Konstanten in Tab.18.

D. Die Standardmethode der präparativen Solvolyse

Bei den Formolysen wurden 2.00 g (7.46 mMol) Cyclohexylmethyl-tosylat in einem Rundkolben mit 40.0 ccm Ameisensäure (Merck, $d^{20}_{korr.}$ = 1.2176 - einem Gehalt von 97.5% entsprechend) versetzt und die angegebene Zeit bei 75.0° an einem mit Calciumchlorid-Rohr verschlossenen Rückflusskühler erhitzt. - Die

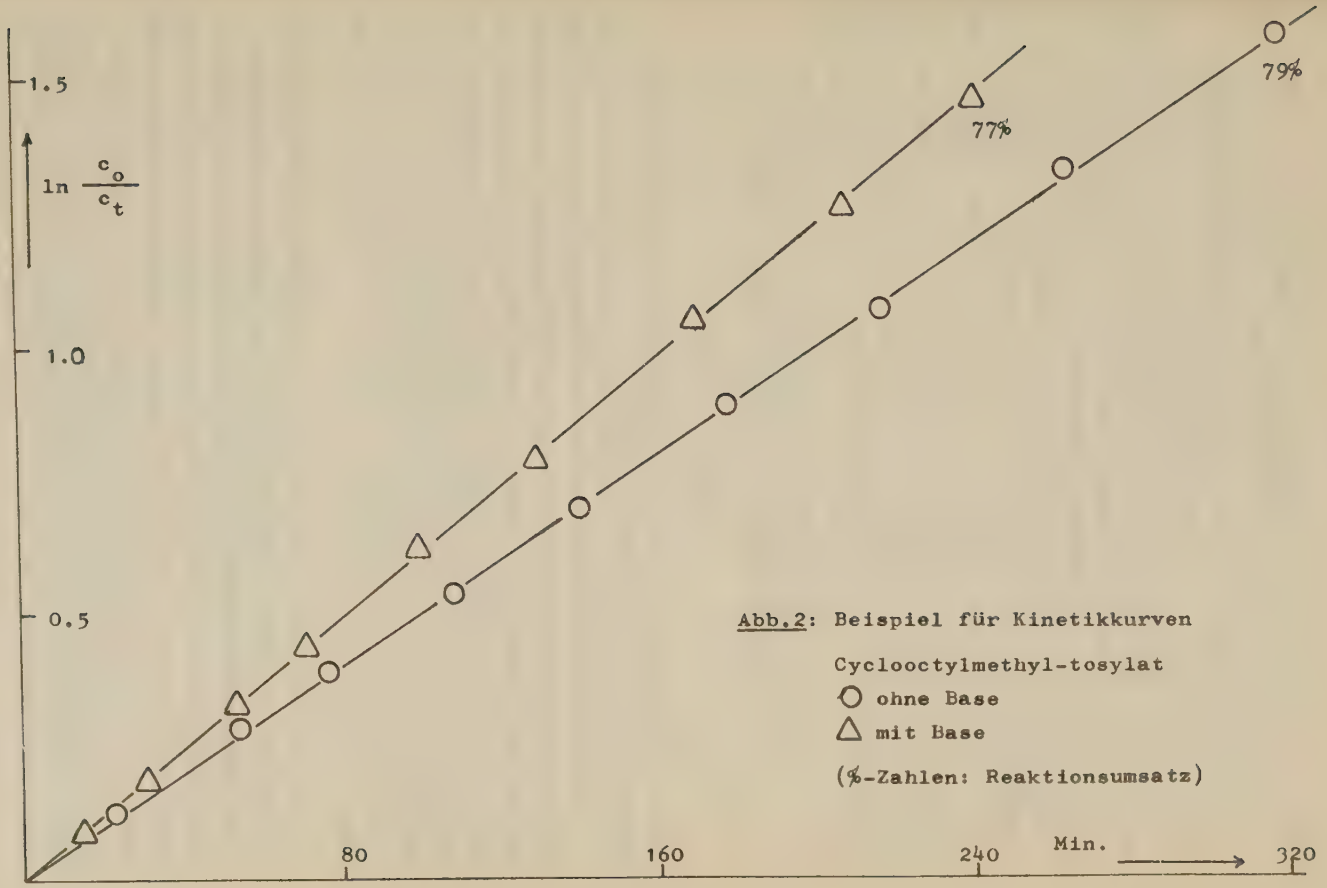


Abb.2: Beispiel für Kinetikkurven

Cyclooctylmethyl-tosylat

○ ohne Base

△ mit Base

(%-Zahlen: Reaktionsumsatz)

Tabelle 18

Die Kinetik der Acetolyse von Cycloalkylmethyl-tosylaten bei 115.0 ± 0.05°

Tosylat	Konzentration (Mol/l) beim 1.Messpunkt (t_1) Tosylat	Na-acetat	$10^5 k_1$ (sec^{-1})	
Cyclohexyl-methyl-	0.0274	-	1.58	
	0.0277	-	1.57	
	0.0206	0.0810	2.14	
	0.0264	0.0861	2.10	
Cyclooctyl-methyl-	0.0252	-	8.36	
	0.0257	-	8.28	Abb.2
	0.0236	0.0840	10.3	Abb.2
	0.0232	0.0840	10.8	

gleiche Ameisensäure war von E.A.REINSCH für seine Untersuchungen (Lit.11) verwendet worden.

Zur Aufarbeitung goss man das Reaktionsprodukt in 200 ccm Wasser und schüttelte fünfmal mit je 20 ccm Äther aus. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit n-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und mit Wasser neutral gewaschen. Nun destillierte man das Lösungsmittel über eine Kolonne ab, versetzte den Rückstand mit 25 ccm 5-proz. methanolischer Kalilauge und liess zur Verseifung der Ameisensäureester über Nacht stehen.

Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch in 140 ccm Wasser aufgenommen, mit n-Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und fünfmal ausgeäthert. Die vereinigte ätherische Phase wurde wie oben neutral gewaschen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach vorsichtigem Abziehen der Hauptmenge Äther über eine Kolonne destillierte man den Rückstand in einem Mikrokölbchen, dessen Rohr so gebogen war, dass mit Trockeneis-Methanol gekühlt werden konnte, bei 10 Torr bis zu einer Badtemperatur von 210°.

Bei den Formolysen mit Base wurden den Reaktionsansätzen 762 mg (11.2 mMol) wasserfreies Natriumformiat zugefügt.

Die präparativen Acetolysen bei 115.0° wurden analog durchgeführt. Als Lösungsmittel (40.0 ccm) diente der gleiche Eisessig, der für die kinetischen Messungen verwendet worden war. Die Mengen an eingesetztem Tosylat betrugen ebenfalls 7.46 mMol. Die Ansätze mit Base enthielten 1.84 g (22.4 mMol) wasserfreies Natriumacetat. Abweichend von obiger Vorschrift wurden die entstandenen Acetate durch vierstündiges Erhitzen des analogen Reaktionsgemisches unter Rückfluss verseift.

Die farblosen bis blassgelben Destillate enthielten stets noch wechselnde Mengen Äther. In den meisten Fällen hinterblieb nach der Destillation ein erheblicher harziger Kolbenrückstand.

E. Die Bestimmung der Solvolysenprodukte mittels Gaschromatographie

Zur Analyse der Produkte diente ein Gaschromatograph PERKIN-ELMER mit Hitzdrahtdetektor und Wasserstoff als Trägergas. Als stationäre Phase wurde Carbowax 4000-Dioleat auf 40-60 mesh C-22 fire brick verwendet. Die Länge der Kupfersäulen vom Aussendurchmesser 6 mm betrug 6 m.

Die Solvolysengemische des Cyclohexylmethyl-tosylats wurden bei 182° gaschromatographiert, die des Cyclooctylmethyltosylats wegen der geringeren Flüchtigkeit der Produkte bei 220°.

1. Qualitative Befunde

Bestimmt man die Retentionszeiten der Vergleichssubstanzen unter den gleichen Bedingungen, so lassen sich Banden in den Gaschromatogrammen der Analysengemische diesen Vergleichsverbindungen qualitativ zuordnen.

Zusätzlich zu den Befunden von E.A.REINSCH (an einer Flexol-Säule) trat dabei im Gaschromatogramm der Produkte von Cyclohexylmethyl-tosylat eine weitere Substanz mit einer Reten-

tionszeit zwischen der von trans-2-Methyl- und cis-3-Methylcyclohexanol auf.

Durch Vergleich der Retentionszeiten wurde festgestellt, dass es sich bei der neuen Substanz nicht um cis-2-Methylcyclohexanol handelt - die stereoisomeren Alkohole zeigten nahezu die gleiche Retentionszeit an Carbowax.

Jedoch wies das von E.A.REINSCH dargestellte cis-3-Methylcyclohexanol im Gaschromatogramm eine zusätzliche Bande von rd. 1/20 der Fläche des cis-Alkohols mit der gleichen Retentionszeit wie die unbekannte Substanz im Solvolysengemisch auf.

Tabelle 19

Retentionszeiten von
Solvolyseprodukten und Vergleichssubstanzen

Substanz	Retentionszeit (Min.) Solv.gemisch	Vergleichssubst.
Solvolyse Nr.1 (Carbowax 182° 2 atm. flow 1.7 Einheiten):		
1-Methylcyclohexen	2.4	2.4
Cycloheptен	2.9	3.0
Äthylbenzol	6.8	6.9
1-Methylcyclohexanol	14.1	14.1
2-Methylcyclohexanol	21.3	21.4
3-Methylcyclohexanol (trans)	22.7	22.9
3-Methylcyclohexanol (cis)	24.3	24.5
Cyclohexylmethanol	37.7	37.8
Solvolyse Nr.12 (Carbowax 220° 2.5 atm. flow 1.7 Einheiten):		
1-Methylcycloocten	3.0	3.1
Cyclononen	4.2	4.2
p-Methoxy-t-butylbenzol	17.6	17.3
Cyclononanol	34.0	34.0
Cyclooctylmethanol	38.3	38.7

Da anzunehmen ist, dass es sich hierbei auf Grund der Darstellung - eine zu ungefähr 95% stereospezifische Reduktion von 3-Methylcyclohexanon mit Lithiumalanat - um eine Verunreinigung durch den trans-Alkohol handelt, wurde deshalb bei der Produktanalyse die unbekannte Verbindung als trans-3-Methylcyclohexanol angesehen.

Ferner traten in den Chromatogrammen der Produktgemische beider Tosylate im Gebiet des Olefins jeweils drei weitere Banden auf - Retentionszeiten zwischen 1.9 und 2.3 Min. (Sechsring) bzw. 2.0 und 2.7 Min. (Achtring) -, deren Intensität mit der Reaktionsdauer bei den Acetolysen ohne Basenzusatz zunahm. Sie wurden nicht weiter untersucht; es dürfte sich um isomere Methylcycloalkene handeln.

Tab.19 zeigt eine Gegenüberstellung der Retentionszeiten der Vergleichssubstanzen und der nachfolgend quantitativ bestimmten Solvolysenprodukte der beiden Tosylate an je einem typischen Beispiel.

2. Quantitative Untersuchungen

a) Bestimmung der Flächenfaktoren und quantitative Auswertung der Gaschromatogramme

Es wurden jeweils drei Eichgemische der identifizierten Produkte aus den reinen Vergleichssubstanzen zusammen mit einer Bezugssubstanz eingewogen und gaschromatographiert; die erhaltenen Flächen wurden mit einem Planimeter vermessen.

Bildet man das Verhältnis von Einwaage zu Fläche der jeweiligen Substanz und dividiert diese Quotienten durch den Wert für die Bezugssubstanz, so erhält man Koeffizienten (die sog. Flächenfaktoren); mit ihnen werden bei der quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme von Analysengemischen, denen ebenfalls die Bezugssubstanz zugewogen ist, die gefundenen Flächen multipliziert, um die Mengen der Substanzen zu erhalten.

Als Eichsubstanz wurde für die quantitative Bestimmung der Solvolysenprodukte des Cyclohexylmethyl-tosylats Äthylbenzol gewählt, für die der Acetolysenprodukte des Achtring-Methyl-

tosylats p-Methoxy-t-butylbenzol. Die entsprechenden Flächenfaktoren sind in Tab.20 zusammengestellt.

Tabelle 20

Flächenfaktoren für die quantitative Auswertung von Gaschromatogrammen (Carbowax)

Substanz	Flächenfaktor
Bezugssubstanz : Äthylbenzol	
1-Methylcyclohexen	1.017
1-Methylcyclohexanol	1.163
2-Methylcyclohexanol	1.128
3-Methylcyclohexanol	1.161
Cyclohexylmethanol	1.217
Bezugssubstanz : p-Methoxy-t-butylbenzol	
1-Methylcycloocten	0.992
Cyclooctylmethanol	1.322

Die Bezugssubstanz wurde jeweils einem definierten Teil des insgesamt erhaltenen Solvolysengemisches zugewogen. Die Berechnung der Ausbeuten P an einzelnen Produkten aus den gemessenen Flächen im Chromatogramm erfolgte nach der Formel:

$$P = 100 \frac{F \cdot f \cdot B \cdot S}{M \cdot T}$$

wobei P Ausbeute in Mol-% des eingesetzten Tosylats
F Fläche der Substanz im Chromatogramm
f Flächenfaktor der Substanz
B mg Bezugssubstanz/Fläche Bezugssubstanz
S Menge des erhaltenen Solvolysengemisches/Menge des mit Bezugssubstanz versetzten Solvolysengemisches
M Molekulargewicht der Substanz
T mMol eingesetztes Tosylat

bedeuten.

Die erhaltenen Ausbeuten wurden auf Mol-% umgesetztes Tosylat nach folgender Beziehung korrigiert:

$$P_{korr.} = 100 \frac{P - m\,(100 - U)}{U}$$

wobei $P_{korr.}$ Ausbeute in Mol-% des umgesetzten Tosylats
U Reaktionsumsatz in %
m { = 1 bei Cycloalkylmethanol
= 0 bei anderen Substanzen

bedeuten.

b) Quantitative Ergebnisse der Tosylat-Solvolysen

Die bei Anwendung obiger Formeln aus den vermessenen Gaschromatogrammen errechneten Ausbeuten an Produkten der Solvolysen Nr.1-4 und 6-13 finden sich in Tab.9, 11 und 13.

Bei den Bestimmungen der Produkte aus Cyclohexylmethyltosylat wurden die Flächen von cis- und trans-3-Methyl-cyclohexanol zusammen ausgewertet; eine exakte Trennung der beiden Alkohole ist wegen der ähnlichen Retentionszeiten nicht möglich. Sie dürften ungefähr im Verhältnis cis:trans = 3:1 entstanden sein.

Zur Berechnung der Ausbeuten an Cyclononen und Cyclononanol in den Acetolysengemischen des Cyclooctylmethyl-tosylats wurden die Flächenfaktoren von 1-Methylcycloocten bzw. Cyclooctylmethanol verwendet. Der damit verbundene Fehler kann nicht allzu gross sein, da einerseits die Flächenfaktoren offensichtlich proportional der Retentionszeit steigen, andererseits die Retentionszeiten der entsprechenden Produktpaare sich sehr ähnlich sind.

Die bei der Destillation der Solvolysengemische stets erhaltenen braunschwarzen, öligen bis harzigen Destillationsrückstände sind in Tab.21 summarisch zusammengefasst.

Tabelle 21

Destillationsrückstände
bei Aufarbeitung der Solvolysengemische

Solv.Nr.	Rückstand (mg)	Solv.Nr.	Rückstand (mg)
1	244	8	54
2	304	9	127
3	56	10	160
4	64	11	330
6	134	12	25
7	147	13	40

c) Die Umwandlung der Reaktionsprodukte unter den Bedingungen der Solvolyse

Die Aufarbeitung der Solvolysenansätze der Reaktionsprodukte erfolgte nach der Standardmethode (S.70). Die Auswertung der Gaschromatogramme (Formel S.76: T = mMol eingesetzte Substanz) ergab die Produktausbeuten in Mol-%, die auf S.86 und in den Tab.14 und 15 zusammen mit den Reaktionsbedingungen aufgeführt sind.

Die Zusammensetzung der Ansätze und die erhaltenen Destillationsrückstände gehen aus nachfolgender Zusammenstellung hervor:

Nr. 5: 1769 mg Cyclohexyl-methanol in 40 ccm Ameisensäure; Destillationsrückstand 41 mg.

Nr.14: 139 mg 1-Methylcyclohexen in 15 ccm Eisessig; Destillationsrückstand 40 mg.

Nr.15: 612 mg 1-Methylcyclohexanol in 15 ccm Eisessig; Destillationsrückstand 61 mg.

Nr.16: 540 mg Cyclohexyl-methanol, 1.03 g (1'14 Mol-%) p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 8'0 mg Acetanhydrid in 15 ccm Eisessig; Destillationsrückstand 15 mg.

Nr.17: 871 mg 1-Methylcycloocten in 15 ccm Eisessig; Destillationsrückstand 201 mg.

Nr.18: 1395 mg Cyclooctyl-methanol, 1.87 g (100 Mol-%) p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 1.04 g Acetanhydrid in 15 ccm Eisessig; Destillationsrückstand ca. 100 mg.

LITERATURVERZEICHNIS

1) H.C.Brown, K.Ichikawa, Tetrahedron 1, 221 (1957)
2) R.Huisgen, I.Ugi, E.Rauenbusch, G.Seidl, Angew.Chem. 69, 356 (1957)
3) S.Winstein, M.Brown, K.C.Schreiber, A.H.Schlesinger, J.Amer.chem.Soc. 74, 1140 (1952)
4) S.Winstein, C.R.Lindegren, H.Marshall, L.L.Ingraham, J.Amer.chem.Soc. 75, 147 (1953)
5) D.J.Cram, J.Amer.chem.Soc. 71, 3863 (1949)
6) R.Huisgen, Angew.Chem. 69, 341 (1957)
7) G.B.Seidl, Dissertation Univ. München 1957
8) D.J.Cram, J.Tadanier, J.Amer.chem.Soc. 81, 2737 (1959)
9) S.Winstein, J.Takahashi, Tetrahedron 2, 316 (1958)
10) J.D.Roberts, W.Bennett, R.E.McMahon, E.W.Holroyd, J.Amer. chem.Soc. 74, 4283 (1952)
11) E.A.Reinsch, Dissertation Univ. München 1961
12) R.Huisgen, W.Rapp, Chem.Ber. 85, 828 (1952) - s.a. Lit.7
13) E.Rauenbusch, Dissertation Univ. München 1955
14) V.Prelog, W.Küng, Helv.chim.Acta 39, 1394 (1956)
15) E.M.Fry, L.F.Fieser, J.Amer.chem.Soc. 62, 3489 (1940)
16) M.S.Newman, W.T.Booth, J.Amer.chem.Soc. 67, 154 (1945)
17) H.C.Brown, O.H.Wheeler, K.Ichikawa, Tetrahedron 1, 214 (1957)
18) G.G.Smith, R.P.Bayer, Tetrahedron 18, 323 (1962)
19) H.C.Brown, E.J.Mead, B.C.Subba Rao, J.Amer.chem.Soc. 77, 6209 (1955)
20) E.Schenker, Angew.Chem. 73, 81 (1961)
21) G.D.Hedden, W.G.Brown, J.Amer.chem.Soc. 75, 3744 (1953)
22) H.C.Brown, K.Ichikawa, J.Amer.chem.Soc. 84, 373 (1962)
23) D.A.Lyttle, E.H.Jensen, W.A.Struck, Analytic.Chem. 24, 1843 (1952)
24) R.Huisgen, W.Rapp, I.Ugi, H.Walz, E.Mergenthaler, Liebigs Ann.Chem. 586, 1 (1954); R.Huisgen, W.Rapp, I.Ugi, H.Walz, I.Glogger, Liebigs Ann.Chem. 586, 52 (1954)
25) R.Huisgen, W.Rapp, Chem.Ber. 85, 826 (1952)
26) G.Schwarzenbach, C.Wittwer, Helv.chim.Acta 30, 669 (1947)
27) A.Gero, J.org.Chemistry 19, 1960 (1954)

28) A.C.Cope, D.Ambros, E.Ciganec, C.F.Howell, Z.Sacura, J.Amer.chem.Soc. 82, 1750 (1960)
29) S.Winstein, E.Grunwald, L.L.Ingraham, J.Amer.chem.Soc. 70, 821 (1948); S.Winstein, C.Hanson, E.Grunwald, J.Amer.chem. Soc. 70, 812 (1948)
30) R.L.Shriner, R.C.Fuson, D.Y.Curtin,"The Systematic Identification of Organic Compounds" 4.Aufl. John Wiley and Sons Inc. London 1956
31) L.Ruzicka, Helv.chim.Acta 9, 230 (1926)
32) W.Truce, C.Olson, J.Amer.chem.Soc. 74, 4721 (1952)
33) W.Borsche, W.Eberlein, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1460 (1914)
34) M.D.Soffer, M.P.Bellis, H.E.Gellerson, R.A.Stewart, Org. Syntheses 32, 97 (1952)
35) J.v.Braun, O.Braunsdorf, G.Kirschbaum, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 3648 (1922)
36) G.A.Page, D.S.Tarbell, J.Amer.chem.Soc. 75, 2053 (1953)
37) R.Huisgen, R.Rauenbusch, G.Seidl, Chem.Ber. 90, 1964 (1957)
38) H.A.Mayes, E.E.Turner, J.chem.Soc.(London) 1929, 502
39) F.S.Bridson-Jones, G.D.Buckley, J.chem.Soc.(London) 1951, 3009
40) R.P.Mariella, R.R.Raube, J.Amer.chem.Soc. 74, 518 (1952)
41) S.L.Friess, R.Pinson, J.Amer.chem.Soc. 74, 1302 (1952)
42) V.Prelog, L.Frenkiel, M.Kobelt, P.Barman, Helv.chim.Acta 30, 1741 (1947); V.Prelog, K.Schenker, H.H.Guenthard, Helv.chim.Acta 35, 1598 (1952)
43) F.W.Küster, A.Thiel,"Logarithmische Rechentafeln" Walter de Gruyter u. Co. Berlin 1941 S.162
44) H.Gilman, W.E.Catlin, Org.Syntheses Coll.Vol.I, 188 (1947)
45) S.V.Puntambeker, E.A.Zoellner, Org.Syntheses Coll.Vol.I, 524 (1947)
46) K.v.Auwers, R.Hinterseber, W.Treppmann, Liebigs Ann.Chem. 410, 257 (1915)
47) H.C.Brown, M.Borkowsky, J.Amer.chem.Soc. 74, 1894 (1952)
48) E.Müller, M.Bauer, W.Rundel, Tetrah.Lett. 13, 30 (1960)
49) R.B.Wagner, J.A.Moore, J.Amer.chem.Soc. 72, 974 (1950)
50) H.Gilman, J.F.Nelson, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 55, 518 (1936)

ZUSAMMENFASSUNG

Die bei der Formolyse der 1.2-Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate (G.SEIDL) und der Cycloalkylmethyl-tosylate (E.A.REINSCH) erhaltenen Befunde über Nachbargruppeneffekte im mittleren Ringgebiet wurden durch Messungen der Reduktionsgeschwindigkeit von isomeren 1.2-Benzo-cyclenonen und Cycloalkyl-methylketonen mit Natrium-borhydrid ergänzt und auf ihre Realität geprüft. Ferner wurden die präparativen Ergebnisse der Formolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats ergänzt und die Acetolysen des Cyclohexyl- und Cyclooctyl-methyl-tosylats in Kinetik und Produktanalyse untersucht.

Der Gang in den RG-Konstanten der fünf- bis achtgliedrigen Vertreter der 1.2-Benzo-cyclenone-(3) mit einem Maximum beim Siebenring-Keton wurde als Resultat zweier antagonistischer Einflüsse erkannt; der mit steigender Ringgrösse zunehmenden Reaktivität der Ketone (als Folge der sterischen Mesomeriehinderung im mittleren Ringgebiet) wirkt der in gleicher Richtung wachsende Ortho-Effekt der bimolekularen Reduktion entgegen.

Die sechs- bis achtgliedrigen Ketone der 1.2-Benzo-cyclenon-(4)-Reihe reagieren bedeutend schneller als die entsprechenden α-Ketone. Das nicht der Erwartung entsprechende RG-Maximum beim 7ß-Keton und die Irregularität der kinetischen Messung wurden mit der verstärkten Enolisierungstendenz der ß-Ketone gedeutet. Der stark erhöhte Chlorjod-Verbrauch für ß-Tetralon und 1.2-Benzo-cycloheptenon-(4) geht mit grosser Wahrscheinlichkeit auf einen mehrere Prozent betragenden Enolgehalt zurück.- Einen die Phenonium-Zwischenstufe bei der Formolyse der 1.2-Benzo-cyclenyl-(4)-tosylate stützenden Befund stellen die Ergebnisse deshalb nicht dar.

Jedoch befindet sich der stetige Abfall in den RG-Konstanten der Cycloalkyl-methylketone vom 6- zum 15-gliedrigen Vertreter der Reihe - dem zunehmenden Ortho-Effekt entsprechend - in Einklang mit E.A.REINSCHs Annahme einer ausgeprägteren Wasserstoffbeteiligung bei der Formolyse der Cycloalkylmethyl-tosylate des mittleren Ringgebiets.

Das von E.A.REINSCH für die Formolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats postulierte Auftreten von zwei Simultanreaktionen zum primären bzw. tertiären Carbonium-Ion wird durch die Befunde eigener Produktanalysen nach extremen Reaktionszeiten gestützt. Auch die Produkte der Acetolyse dieses Tosylats lassen die gleiche Schlussfolgerung für die Acetolyse zu.

Für die Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats machen die Produktanalysen das Auftreten von drei unabhängigen Simultanreaktionen sehr wahrscheinlich: Solvolyse ohne Umlagerung, Ionisation mit Hydridverschiebung zum tert. Carbonium-Ion sowie Ringerweiterung zum Cyclononyl-Kation.

Cyclooctylmethyl-tosylat acetolysiert rund fünfmal schneller als Cyclohexylmethyl-tosylat. Diese RG-Erhöhung ist überwiegend auf die Beschleunigung der Reaktion zum tert. Carbonium-Ion zurückzuführen. Da man annehmen darf, dass die für die Formolyse der beiden Tosylate von E.A.REINSCH gefundenen kinetischen Isotopie-Effekte auch für die Acetolyse zutreffen, bedeutet dies eine begünstigte Wasserstoffbeteiligung bei der Acetolyse des Cyclooctylmethyl-tosylats, wie sie aus den Sondereigenschaften der mittleren Ringe zu erwarten war.

Dem H-verbrückten Kation kommt wahrscheinlich nur der Charakter eines Übergangszustandes zu; zumindest entzieht sich das Auftreten des Brückenrings als Zwischenstufe der experimentellen Nachweisbarkeit.

Lebenslauf

Ich wurde am 6. September 1932 in München als Sohn des damaligen Regierungsassessors Dr. jur. Heinrich Günder und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Pschorr, geboren. Nach Besuch der Volksschule Schwabmünchen/Schwaben (1939 - 1942) trat ich in das St. Anna-Gymnasium Augsburg ein und kam 194 infolge der Kriegsumstände an die Oberrealschule Miesbach/Obb. Wegen Umzugs der Eltern besuchte ich ab 1946 die Oberschule Tegernsee, ab 1948 die Luitpold-Oberrealschule München, an der ich im Juli 1950 die Reifeprüfung bestand.

Im Wintersemester 1950/51 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München, wo ich im Dezember 1954 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Februar 1958 das Diplomchemiker-Hauptexamen ablegte. Im Anschluss daran begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen mit der vorliegenden Arbeit, die im März 1962 abgeschlossen wurde.

Im Februar 1960 ehelichte ich die staatlich geprüfte Lebensmittelchemikerin Hedwig Schlamp, Tochter des Studienrats Georg Schlamp und seiner Ehefrau Hedwig.